Kalorische Messungen an binären und ternären Flüssigkeitsmischungen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Hans Große-Wortmann

aus Stadthagen

Göttingen 1964

Kalorische Messungen an binären und ternären Flüssigkeitsmischungen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Hans Große-Wortmann

aus Stadthagen

Göttingen 1964

D 7

Referent: Prof. Dr. W. Jost

Korreferent: Prof. Dr. W. Lüttke

Tag der mündlichen Prüfung: 13. 11. 1964

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Jost, danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und das stete Interesse, das er ihr entgegenbrachte.
Herrn Privatdozent Dr. H.G. Wagner danke ich für wertvolle Hinweise und Diskussionen.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Problemstellung	1
II. Reinigung der Substanzen	3
III. Mischungsenthalpien	6
1. Aufbau der Apparatur	6
a) Das Kalorimetergefäß	7
b) Der Thermostat	11
c) Temperaturmeßeinrichtung	13
d) Energiemeßeinrichtung	16
2. Ausführung der Messungen	18
a) Einfüllen der Substanzen	18
b) Der Meßvorgang	20
3. Auswertung der Messungen	21
4. Fehlerbetrachtung	26
5. Meßergebnisse	29
a) Prüfung des Kalorimeters an bekannten Systemen	29
b) Äthanol-Cyclohexan-n-Heptan und die zugehörigen binären Systeme	33
IV. Zusätzliche Molwärmen	43
1. Aufbau der Apparatur	43
2. Ausführung der Messungen	44
3. Auswertung und Fehlerbetrachtung	46
4. Meßergebnisse	47
a) Cyclohexan-n-Heptan	48
b) Äthanol-Cyclohexan-n-Heptan	48

Seite

V. Dichtemessungen 53

1. Meßmethode 54

2. Meßergebnisse 55

a) Cyclohexan-n-Heptan 55

b) Äthanol-Cyclohexan-n-Heptan 56

VI. Thermodynamische Funktionen im System Äthanol-Cyclohexan-n-Heptan 58

1. Berechnung der Zusatzfunktionen $\overline{\Delta H}$, $\overline{\Delta G}^E$ und $\overline{\Delta S}^E$ 58

2. Ergebnisse 61

3. Vergleich der Ergebnisse mit Ansätzen von O. Redlich und A.T. Kister und von G. Scatchard u.a. 65

Zusammenfassung 70

Literaturverzeichnis I

Verzeichnis der Formelzeichen V

I. Problemstellung

Aus Messungen des Verdampfungsgleichgewichtes von Flüssigkeitsmischungen läßt sich die zusätzliche molare Gibbs-Energie $\overline{\Delta G}^E$ ermitteln. Aus der Temperaturabhängigkeit von $\overline{\Delta G}^E$ lassen sich die molare Mischungsenthalpie $\overline{\Delta H}$ und die zusätzliche molare Entropie $\overline{\Delta S}^E$ bestimmen. Dies beiden Funktionen sind dabei jedoch mit einem Fehler von etwa 5 Prozent behaftet.

Zur Kontrolle bestimmt man $\overline{\Delta H}$ außerdem direkt kalorimetrisch. Kalorische Messungen bilden daher eine wesentliche Ergänzung zu den Gleichgewichtsmessungen.

Aus diesem Grunde ist ein Mischungskalorimeter konstruiert worden, das die Messung von Mischungsenthalpien, deren Beträge in der Größenordnung von 20 bis 200 cal/Mol liegen, mit einer Genauigkeit von 0,1 bis 0,3 Prozent gestattet.

Es soll im Folgenden das ternäre System Äthanol-Cyclohexan-n-Heptan thermodynamisch weitgehend bestimmt werden. Für dieses System sowie für die drei zugehörigen binären Systeme liegen Messungen des Verdampfungsgleichgewichtes bei 30, 40 und 60 °C von R. Rothe[1] vor. Es werden Mischungsenthalpien $\overline{\Delta H}$ bei 20 °C kalorisch gemessen. Zur Umrechnung von $\overline{\Delta H}$ und $\overline{\Delta G}^E$ auf andere Temperaturen und zur Berechnung der zusätzlichen molaren Entropie $\overline{\Delta S}^E$ benötigt man Werte der zusätzlichen Molwärmen $\overline{C}_p^E$. An den binären Systemen Äthanol-Cyclohexan

und Äthanol-n-Heptan liegen $\overline{C}_p^E$-Meßwerte von 20 bis 70 °C von I. Klesper[2] vor.

Für binäre Cyclohexan-n-Heptan-Mischungen sowie für ternäre Mischungen wird $\overline{C}_p^E$ gemessen.

Es soll ferner geprüft werden, inwieweit für das ternäre System Äthanol-Cyclohexan-n-Heptan Ansätze zur Berechnung ternärer Zusatzfunktionen aus binären Daten von O. Redlich und A.T. Kister[3] einerseits und von G. Scatchard, L.B. Ticknor, J.R. Goates und E.R. McCartney[4] andererseits erfüllt sind.

II. Reinigung der Substanzen

Benzol

Thiophenfreies p.a.-Benzol der Fa. E. Merck AG, Darmstadt wurde zunächst zweimal umkristallisiert, alsdann in einer Kolonne mit ca. 70 theoretischen Böden bei einem Rücklaufverhältnis ≈20 destilliert. Die Hauptfraktion wurde über Natrium aufbewahrt und zur Messung abdestilliert. Unmittelbar vor der Messung wurde die Substanz durch eine etwa 20 cm lange Säule von aktiviertem Molekularsieb (Type 5A) filtriert.[5] Hierdurch wurde dem Benzol nochmals Wasser entzogen. Durch thermische Analyse nach W.M. Smit[6] wurde festgestellt, daß die Filtration durch Molekularsieb die Verunreinigung von 0,04 auf 0,02 verringerte(vgl.Tab.1).

Cyclohexan

Cyclohexan p.a. (Fa. E. Merck AG, Darmstadt) mit Benzol als Hauptverunreinigung wurde zweimal umkristallisiert, dann in einer Kolonne von etwa 90 theoretischen Böden bei einem Rücklaufverhältnis ≈20 feinfraktioniert. Die Hauptfraktion wurde über Natrium getrocknet und zur Messung abdestilliert. (Reinheitsgrad: vgl. Tab.1).

n-Heptan

n-Heptan der Fa. E. Merck AG, Darmstadt wurde zur Sulfonierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe mehrere Tage lang mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt. Die Säure wurde dann im Scheidetrichter abgezogen, das n-Heptan mit Sodalösung neutralisiert, mehrere Male mit destilliertem Wasser gewaschen und über Calziumchlorid vorgetrocknet. Die chemisch vorgereinigte Substanz wurde dann in einer Kolonne mit ca. 70 theoretischen Böden bei einem Rücklauf-

verhältnis ≈20 unter Zusatz von Äthanol (50 cm^3/L) fraktioniert. Als Vorlauf destilliert ein Äthanol-nHeptan-Azeotrop ab. Die Hauptfraktion wurde über Na aufbewahrt und zur Messung abdestilliert. (Reinheit: vgl. Tab. 1) .

Tetrachlorkohlenstoff

Als Ausgangssubstanz diente ein p.a.-Produkt der Fa. Riedel-de Haën, Seelze (Hauptverunreinigung: Formaldehyd). Nach Reinigung in einer Kolonne mit etwa 90 theoretischen Böden bei einem Rücklaufverhältnis ≈20 wurde die Substanz über Na getrocknet und zur Messung abdestilliert.(Reinheit: Tab.1).

Äthanol

Äthanol p.a. der Fa. E. Merck AG, Darmstadt (Hauptverunreinigungen: Methanol und Wasser) wurde in einer Kolonne mit ca. 70 theoretischen Böden bei einem Rücklaufverhältnis ≈20 gereinigt. Die Entfernung von Wasser[7] erfolgte durch zehnstündiges Kochen unter Rückfluß über Calziumoxyd. Die Substanz wurde dann dekantiert, mehrere Stunden über Calziumspänen gekocht und abdestilliert. Als Vorlagen wurden trockene, mit wasserfreiem Stickstoff gefüllte Glaskölbchen benutzt. Es wurden immer nur geringe Mengen für die Messungen entwässert. (Reinheitsgrad: vgl. Tab. 1).

Alle benutzten Substanzen wurden durch thermische Analyse nach W.M. Smit[6] auf ihren Reinheitsgrad geprüft. Für n-Heptan und Äthanol wurde die von R. Brunken[8,9] für tiefe Temperaturen konstruierte Apparatur benutzt, für die anderen Substanzen die

gewöhnliche Smit-Apparatur. Benzol wurde mit beiden Apparaturen geprüft. Außerdem wurden für alle Substanzen Brechungsindex und Dichte gemessen. In Tabelle sind die Daten der gereinigten Substanzen gesammelt und zuverlässigen Literaturwerten gegenübergestellt.

Tabelle 1

Substanz	Verunr. nach Smit Molproz.	n_D^{20} gemess.	n_D^{20} Lit.Werte	ρ_{20} (g/cm³) gemess.	ρ_{20} (g/cm³) Lit.Werte
Benzol	0,022	1,5011	1,50112[10] 1,50110[11]	0,87898	0,87901[10] 0,87903[11]
Cyclohexan	0,008	1,42622	1,42623[10] " [11]	0,77855	0,77855[10] 0,77853[11]
Tetrachlorkohlenstoff	0,017	1,4603	1,46044[12] 1,46023[13] 1,46026[14] 1,46036[15]	1,58455	1,58445[12] 1,58452[16] 1,58454[17] 1,58458[18]
n-Heptan	0,065	1,38761	1,38764[10] " [11] " [19]	0,68375	0,68376[10] 0,68367[11] 0,68368[19] 0,68370[20] 0,68372[21]
Äthanol	0,052	1,36140	1,36139[22] 1,36140[23]	0,78934	0,78931[24] 0,78932[25] " [26]

+) Dichten bei 25 °C

III. Mischungsenthalpien

1. Aufbau der Apparatur

Zur Messung von Mischungsenthalpien organischer Substanzen bei Zimmertemperatur wird ein Kalorimeter konstruiert. Folgende Anforderungen werden gestellt:

(1) Der Temperaturausgleich im Kalorimeter soll möglichst schnell erfolgen. Deshalb wird das Mischgefäß aus Kupfer als gut wärmeleitendem Material gebaut. Außerdem wird für eine schnelle Durchmischung der Flüssigkeiten gesorgt.

(2) Geringer Wärmeaùstausch mit der Umgebung. Das Kalorimetergefäß wird deshalb in einem evakuierten Kupferblock aufgehängt, der außerdem mit Aluminiumblech als Strahlungsschutz ausgekleidet ist.

(3) Vollständige Durchmischung der Komponenten bei möglichst kleiner Rührwärme. (Tote Räume wie schmale Spalte und Kapillaren werden vermieden.)

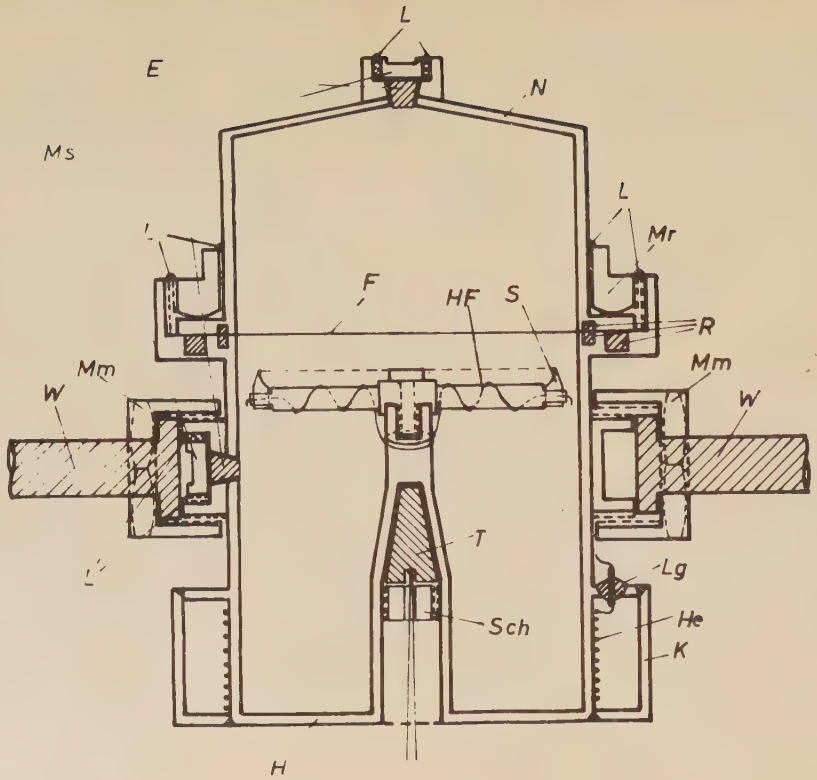
(4) Damit eine empfindliche Temperaturmessung erzielt wird, soll das Verhältnis der gesamten Wärmekapazität des gefüllten Kalorimeters zur Leerkapazität möglichst groß sein.

(5) Äußerste Genauigkeit in der Einwaage der Flüssigkeiten.

(6) Äußerste Genauigkeit in der Energiemessung.

(7) Vermeidung großer Dampfräume im Mischgefäß.

(8) Vermeidung von Druckänderungen beim Mischen.



E = Einfüllöffnungen mit Teflonkegeln
L = Lötstellen
N = Nebenkammer
Ms = Messingschrauben
Mr = Messingring
Mm = Messingmuttern
F = Folie
HF = Halterung mit Feder
S = Schneide
R = Rundschnurringe aus Teflon
W = Trägerwellen
T = Thermoelement
Lg = Lötglasperle
Sch = Kupferschraube
H = Hauptkammer
He = Heizung
K = Kupferkappe

Kalorimetergefäß

Abb. 1

a) Das Kalorimetergefäß

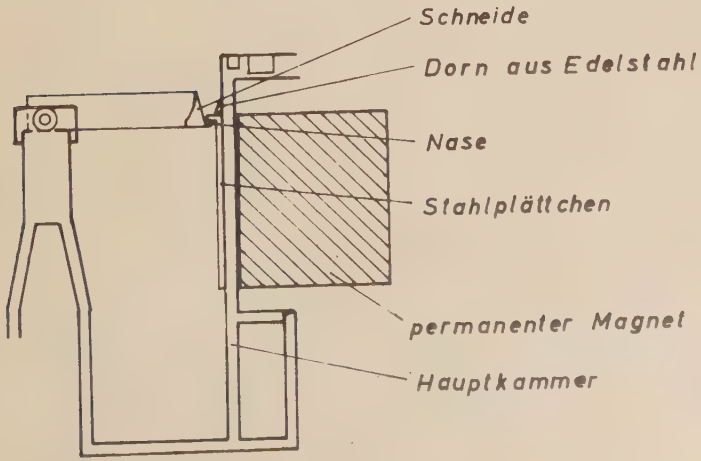
Ein Schnitt des Kalorimetergefäßes in Seitenansicht ist in Abb. 1 dargestellt. Auf die untere zylindrische Hauptkammer H von etwa 22,5 cm^3 Inhalt, einem inneren Durchmesser von 3 cm und einer Höhe von 3,3 cm können zylindrische Nebenkammern N mit verschiedenen Volumina aufgeflanscht werden. Die beiden Kammern werden durch eine dünne Metallfolie F voneinander isoliert und nehmen je eine Komponente der zu mischenden Flüssigkeiten auf. Die Folie wird später zerschnitten.

In die Hauptkammer ist zentral eine Hülse (0,8 cm Durchmesser) eingearbeitet, die einen doppelten Zweck erfüllt. Erstens dient sie zur Aufnahme der Temperaturmeßstelle (Teil c)), zweitens trägt sie die Zerschneidevorrichtung für die Metallfolie.

Die Arretiervorrichtung ist in Abb. 2 dargestellt. Eine halbkreisförmige, mit Spitzen versehene Schneide aus Edelstahl wird wie eine Mausefalle gespannt. Eine an der Schneide befindliche Nase faßt unter den Vorsprung eines dünnen Stahlplättchens, das an der Innenwand des Gefäßes anliegt. Das Gegenlager für das Stahlplättchen bildet ein in die Gefäßwand hart eingelöteter kleiner Dorn aus Edelstahl. Das Stahlplättchen wird außen von einem permanenten Magneten gehalten. Zu Beginn der Messung wird der Magnet vom Gefäß fortgezogen, die Arretierung gelöst und die Folie zerschnitten.

Die Folie wird dabei nicht zusammengefaltet (Gefahr unvollständiger Durchmischung !), sondern lediglich herausgeschnitten und bleibt als großer Lappen erhalten.

Die Hauptkammer trägt am oberen Rand einen Flansch, in dem sich zwei Nuten mit Rundschnurringen aus Teflon befinden. Gegen den inneren Ring drückt ein weiterer in die Wandung der oberen Kammer eingelassener Teflonring. Zwischen beiden wird die Metallfolie eingeklemmt und dichtet die Kammern gegeneinander ab. Der äußere Teflonring der unteren Kammer drückt gegen den Flansch der oberen Kammer und bildet somit eine zusätzliche Dichtung gegen den Außenraum. Überdies wird das Kalorimetergefäß an den in Abb. 1 mit L bezeichneten Stellen von jeder Messung mit Woodschem Metall verlötet.
Auf die Hauptkammer sind seitlich gegenüberliegend zwei Messingbuchsen mit Außengewinde hart aufgelötet.



Das Gefäß wird hieran mittels zweier Überwurfmuttern Mm an 5 mm dicke Wellen W aus Hart-PVC aufgehängt. Damit die Berührungsfläche zwischen Trägerwellen und Kalorimetergefäß möglichst klein ist, sind die Messingbuchsen innen ausgehöhlt.

Eine der beiden Buchsen enthält innen gleichzeitig die Einfüllöffnung der Hauptkammer. Die Öffnung hat einen Durchmesser von 2mm und ist konisch gearbeitet. Sie wird nach Füllung der Kammer durch einen passend gedrehten Teflonkonus, der von einem Messingschräubchen Ms Druck bekommt, verschlossen. Der Verschluß wird dann außen mit Woodschem Metall verlötet. Völlig gleichartige Einfüllöffnungen sind auf den oberen Kammern angebracht. Die Wände der oberen Kammern laufen kegelförmig zur Mitte, damit beim Einfüllen die Luft vollständig aus dem Gefäß herausgedrängt wird.

Die zur Messung benutzten Flüssigkeiten werden durch die Berührung mit Teflon nicht verunreinigt oder zersetzt. Der Brechungsindex der Substanzen blieb bei mehrwöchigem Kontakt mit Teflon unverändert.

Die Hauptkammer des Kalorimetergefäßes trägt unten eine Heizwicklung He aus Manganindraht (etwa 150). Darüber befindet sich, weich an das Gefäß angelötet, eine Kappe K aus Kupfer. Die Drahtenden der Heizwicklung werden durch zwei Lötglasperlen Lg nach außen geführt.

Vor der Füllung des Kalorimeters mit den zu mischenden Flüssigkeiten werden in eine der beiden Kammern etwa 10 bis 20 Glasringe von ca. 5 mm Durchmesser

gelegt. Nach dem Zerschneiden der die Komponenten trennenden Folie wird das an den PVC-Wellen aufgehängte Mischgefäß um einen Winkel von nahezu 360 ^{o} hin und her geschwenkt (30 mal pro Minute). Die Glasringe sorgen dabei für eine schnelle Durchmischung der beiden Flüssigkeiten, verursachen andererseits aber auch nur eine geringe Rührwärme. Überdies gestatten sie eine weitgehende Variation für die Konzentration der Mischung. Unter Zuhilfenahme von sechs Nebenkammern mit den in Tabelle 2 angegebenen Volumina kann bei jeder beliebigen Konzentration gemessen werden.

Das Volumen der oberen Kammern ist nach unten durch die Zerschneidevorrichtung begrenzt. Kammer Nr. 6 hat in Form einer Kugelkappe das kleinstmögliche Volumen für eine obere Kammer. Sämtliche Kammern sind aus Kupfer angefertigt. Die Wandstärke beträgt 0,7 mm.

Lediglich solche Teile, die mechanisch stark beansprucht werden (Flansch der Hauptkammer und Buchsen der Einfüllöffnungen), bestehen aus Messing und sind hart angelötet. Die Gefäßkammern sind innen und außen vergoldet, da sich einige Substanzen an Kupfer zersetzen. Außerdem erhält das Kalorimeter durch die Goldschicht einen größeren Reflexionskoeffizienten.

In Tabelle 2 sind einige Daten des Kalorimeters zusammengestellt. Die Ermittlung der Wärmeleitungskonstanten K_L und der Rührwärmekonstanten K_R wird in Teil III.3. beschrieben. K_R ist natürlich je nach der Menge der verwendeten Glasringe etwas unterschiedlich.

Tabelle 2

Daten des Kalorimeters

	Volumen (cm^3)	Gewicht (g)
Hauptkammer	22,5	79,9
Nebenkammer Nr. 1	20,3	34,1
" Nr. 2	16,8	23,5
" Nr. 3	13,2	23,9
" Nr. 4	9,2	19,8
" Nr. 5	6,0	20,5
" Nr. 6	4,1	21,4

Wärmekapazität des leeren Gefäßes: $C_{Gef} = 53 - 58$ J/°C

$\frac{\text{Wärmekapazität der Füllung}}{\text{Wärmekapazität des leeren Gefäßes}}$: 0,8 - 1,25

Wärmeleitungskonstante : K_L $7 \cdot 10^{-3}$ J/°C.s

Rührwärmekonstante : K_R $2 - 4 \cdot 10^{-3}$ J/s

b) Der Thermostat

Ein Gesamtbild der Apparatur wird in zwei Schnitten in Abb. 3 wiedergegeben. Außerdem sind Skizzen der Vakuumapparatur und des Schwenkmechanismus enthalten.

Der Thermostat besteht aus einem Kupfergefäß Bl mit einem Innendurchmesser von 16 cm und einer Höhe von 12 cm (ebenfalls innen gemessen). Seitenwände, Boden und abnehmbarer Deckel D haben eine Wandstärke von 2 cm.

Der Deckel wird mittels eines Rundschnurringes aus Perbunan vakuumdicht auf den Kupferblock geflanscht. Seitenwand und Boden des Kupfergefäßes sind von einem Kupferrohr Ro (Innendurchmesser: 6 mm) eng umschlossen. Durch dieses Rohr wird Wasser gepumpt, das in einem gewöhnlichen Wasserthermostaten bereits gut vorthermostatiert ist. Auf diese Weise bekommt der Kupferblock eine gleichmäßige Temperatur. (Keine Temperaturschwankungen durch Regelstellen!) Der Thermostatenblock ist von allen Seiten mit einer etwa 10 cm dicken Schicht Poresta umgeben und damit auch gegen langsame Temperaturänderungen des Raumes geschützt.

Der Thermostat wird mit einer Quecksilberdiffusionspumpe und vorgeschalteter, mit flüssigem Stickstoff gekühlter Falle auf etwa 10^{-5} Torr evakuiert. (Die mittlere freie Weglänge von Luft beträgt bei diesem Druck bereits 5 m, so daß der Wärmeübergang zwischen Mischgefäß und Kupferblock durch Wärmeleitung der Luft vernachlässigbar wird. Schwer erfaßbare Konvektionseffekte, die bei Athmosphärendruck durch das Schwenken des Kalorimetergefäßes auftreten, sind hiermit ebenfalls vollständig unterdrückt.) Zum Schutz gegen Wärmeübergang durch Strahlung ist der Kupferblock innen von allen Seiten mit Aluminiumblech Al ausgekleidet; außerdem ist das Mischgefäß vergoldet (Reflexionskoeffizient von Aluminium: 0,95, von Gold: 0,98).[27] Die Wärmezuleitung bzw. -ableitung durch die Drähte von Heizung und Ther-

moelement läßt sich auf etwa $2 \cdot 10^{-3}$ J/°C.s abschätzen. Wärmeübergänge durch die PVC-Wellen sind demgegenüber vernachlässigbar.

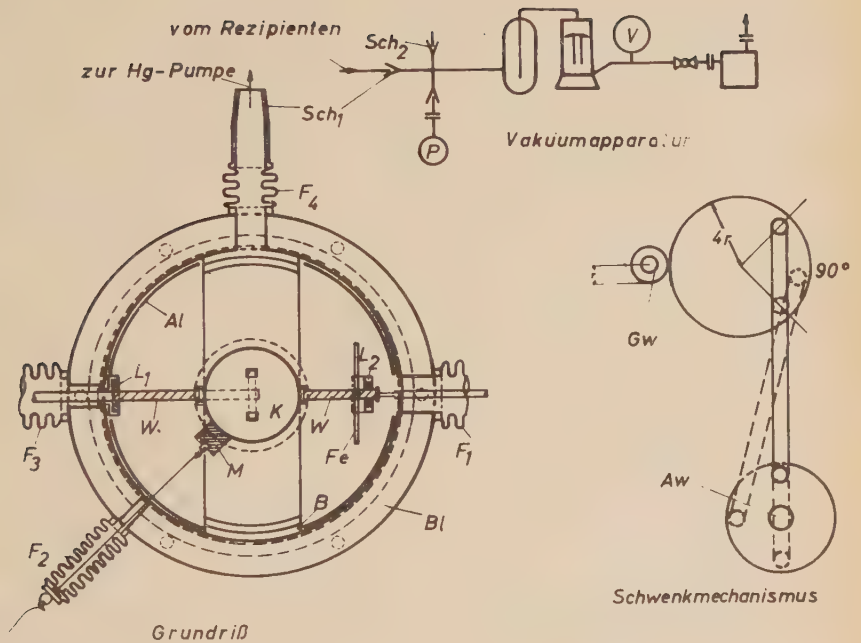
Alle mechanischen Bewegungen werden mittels Federkörper aus Tombak in den evakuierten Raum übertragen. Die Federkörper sind mit Flanschen und Rundschnurringen aus Perbunan seitlich am Kupferblock angebracht. Federkörper F_1 überträgt die Schwenkbewegung auf das Kalorimetergefäß. Hierzu greift ein Eisenstift S in eine am Ende einer Trägerwelle angebrachte Gabel G. Die Trägerwellen für das Mischgefäß werden an den Enden von zwei Kugellagern L_1 und L_2 gehalten.

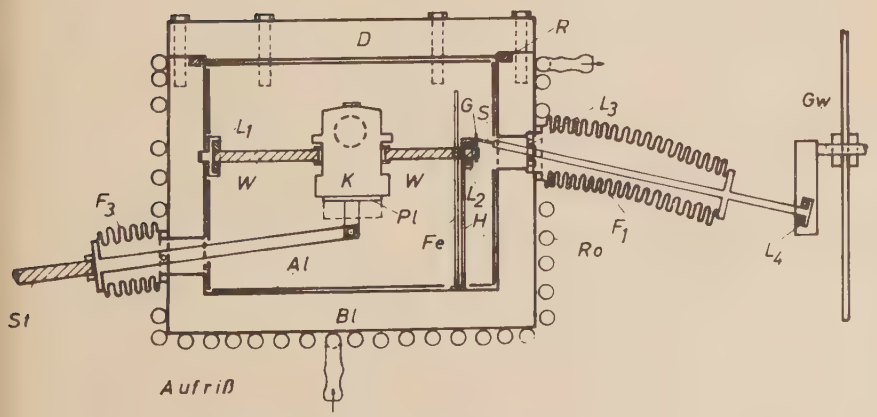
Durch eine kurze Zugbewegung am Federkörper F_2 kann der am Mischgefäß haftende permanente Magnet M fortgezogen werden.

Gegen die am Thermostatenblock befindlichen Backen B und den Boden des Kalorimetergefäßes drückt von der Messung eine Kupferplatte (Querschnitt: 3 cm · 0,2 cm). Sie bewirkt eine wesentliche Verkürzung der Thermostatierungsdauer auf ca. 1,5 Stunden. Durch eine Hebelbewegung am Federkörper F_3 wird die Kupferbrücke vor der Messung nach unten gezogen.

c) Temperaturmeßeinrichtung

Die Temperatur wird mit einem Kupfer-Konstantan-Thermoelement gemessen (Fa. Haereus, Hanau; Drahtstärke: 0,3 mm). Die Enden des Thermoelementdrahtes sind an einen Kegelstumpf aus Elektrolytkupfer (Länge: 12 mm, Durchmesser am breiten Ende: 5 mm) geschweißt. Er wird mit





Gesamtbild der Apparatur

Abb 3

Bl = Kupferblock

St = PVC-Stab

Ro = Kupferrohr

F_1 - F_4 = Federkörper

L_1 - L_4 = Kugelläger

Fe = Schneckenfeder

H = Halterung

Pl = Kupferplatte

K = Kalorimetergefäß

W = Trägerwellen

G = Gabel

S = Stahlstift

D = Kupferdeckel

R = Rundschnurring

B = Kupferbacken

M = Magnet

Sch_1 = Schliffanschluß zur Vakuumapparatur

Sch_2 = Messingschliff für Drahtdurchführungen

P = Penningröhre

V = Vorvakuumkolben

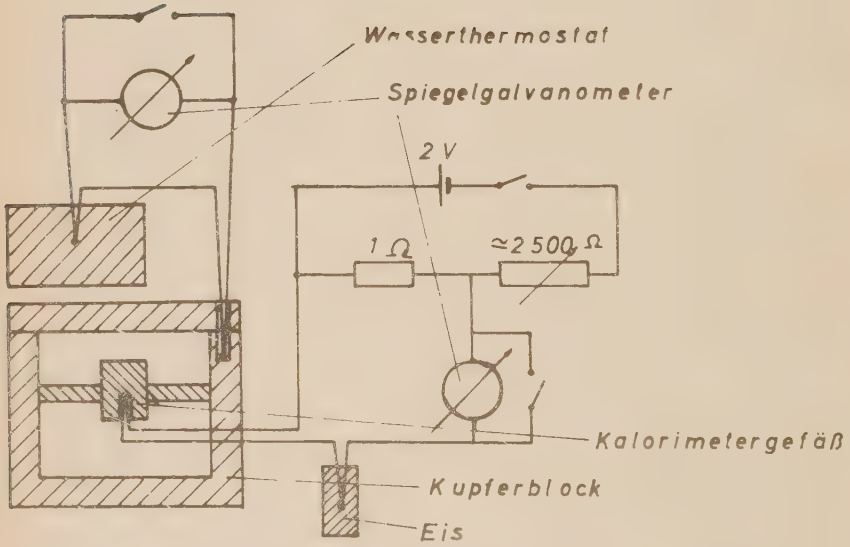
Aw = Antriebswelle

Gw = Getriebewelle

Al = Aluminiumblech

einem Kupferschräubchen in den inneren konischen Teil der Hülse gedrückt, die in die Hauptkammer des Kalorimeters eingearbeitet ist. Auf diese Weise ist bester thermischer Kontakt zwischen Mischgefaß und Temperaturmeßstelle gewährleistet. Verzögerungen in der Temperaturmessung, die falsche Gänge, insbesondere falsche Nachperioden, hervorrufen können, sind hiermit ausgeschlossen. Thermospannungen treten durch den metallischen Kontakt nicht auf. Dies kann gezeigt werden, indem man das Thermoelement mit größeren Kupferblöcken, insbesondere dem Thermostatenblock, in Berührung bringt. Die Thermoelementdrähte sind sonst überall isoliert. Sie werden aus der Hülse geführt, mehrere Male eng um das Mischgefäß gewickelt, alsdann entlang einer senkrecht zur Trägerwelle angebrachten Schneckenfeder F_e aus Stahl an den Kupferblock geleitet. Durch die Ausführung entlang der Schneckenfeder werden die Drähte beim Schwenken des Gefäßes nur elastisch verformt und produzieren keine Wärme. Die Drähte verlaufen am Kupferblock entlang, durch die Pumpleitung und zwei in einen Metallschliff Sch_2 eingelötete Glasperlen nach außen. Die Durchführungen durch die Glasperlen sind mit Araldit verkittet (nicht wie üblich verlötet); somit wird ein zweiter metallischer Kontakt der Drähte vermieden. Die Vergleichsthermostelle befindet sich, in Paraffinöl isoliert, in einem Eisbad.

Die Thermospannung wird niederohmig ungefähr kompensiert, damit für das als Nullinstrument benutzte Galvanometer (Fa. Ruhstrat, KSG 8) eine hohe Empfindlichkeit erzielt wird. Der Temperaturmeßkreis ist in Abb. 4 dargestellt.



Temperaturmeßeinrichtung Abb. 4

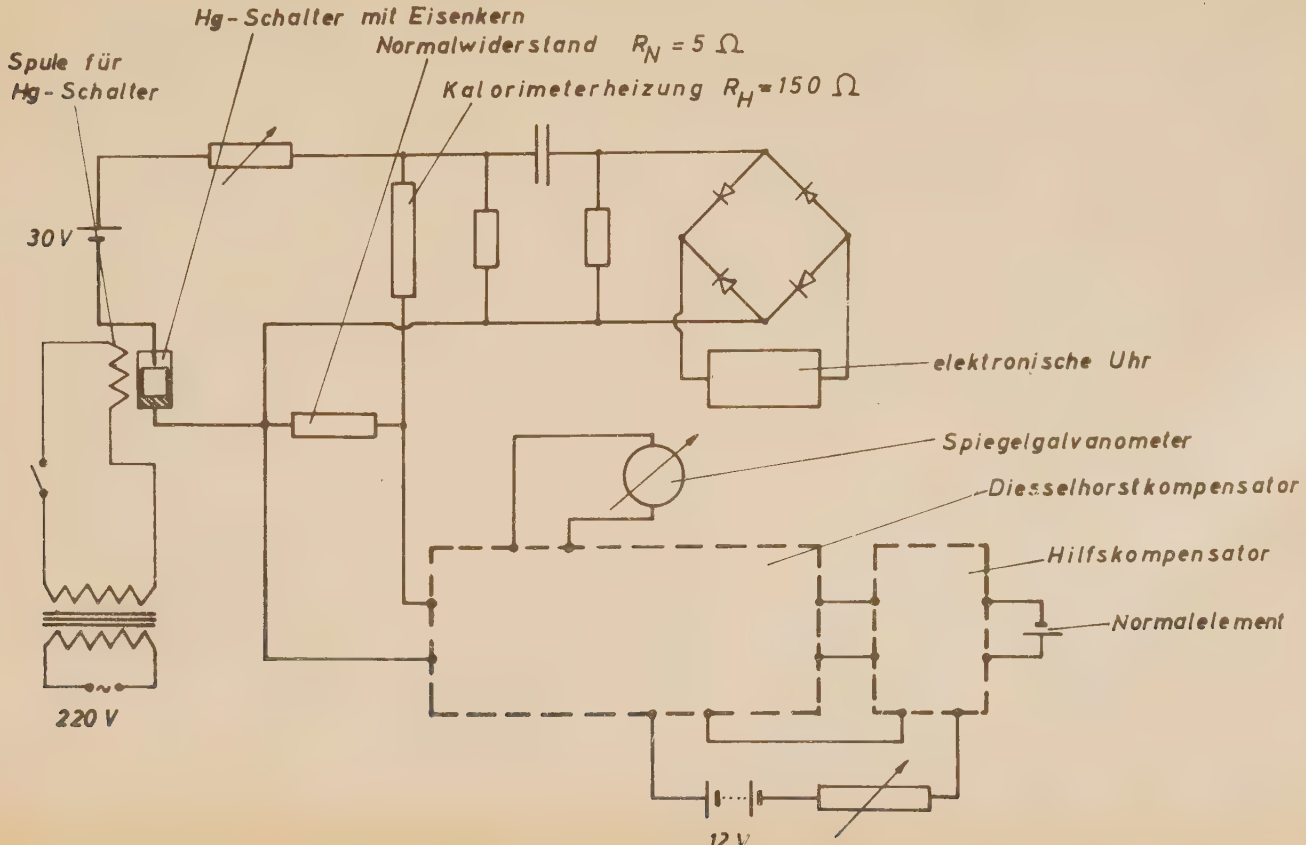
Über den Galvanometerspiegel wird durch ein Fernrohr mit Fadenkreuz eine beleuchtete Skala beobachtet, auf der Temperaturänderungen von $\pm$ 2 · 10^{-4} °C abgelesen werden können (Abstand der beleuchteten Skala vom Galvanometerspiegel : 6 m).

Da die Temperaturabhängigkeit der Mischungsenthalpie der gemessenen Systeme zum Teil ziemlich groß ist (bis zu 10 J/Mol · °C), wird bei einer scharf definierten Temperatur gemessen (20,00 $\pm$ 0,03 °C). Die Temperatur wird am Thermostatenblock eingestellt. Eine Schweißstelle des hierfür verwendeten Thermoelementes befindet sich in einer Bohrung des Kupferblocks, die andere in einem auf konstanter Temperatur gehaltenen Wasserbad.- Das Kalorimetergefäß hat dann Thermostatentemperatur erreicht, wenn das zur Messung benutzte Thermoelement keinen Gang mehr zeigt.

d) Energiemeßeinrichtung

Zur Eichung des Kalorimetergefäßes muß die elektrische Energie genau meßbar sein. Der Energiemeßkreis ist in Abb. 5 dargestellt.

Zur Strommessung wird der Spannungsabfall über einen Normalwiderstand R_N ermittelt. Hierzu wird ein Diesselhorstkompensator (mit Hilfskompensator zur definierten Einstellung des Kompensationsstromes) der Fa. O. Wolff, Berlin benutzt. [8] Der Diesselhorstkompensator ist zuvor mit einem anderen Kompensator der Fa. O. Wolff verglichen worden.


Hg-Schalter mit Eisenkern
Normalwiderstand $R_N = 5\ \Omega$
Kalorimeterheizung $R_H = 150\ \Omega$
Spule für Hg-Schalter
30 V
elektronische Uhr
Spiegelgalvanometer
Diesselhorstkompensator
Hilfskompensator
Normalelement
220 V
12 V

Die Einstellung des Kompensationsstromes erfolgt mit einem von der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt geeichtem Normalelement. Die Temperaturabhängigkeit der Normalspannung wird berücksichtigt. Das Normalelement ist außerdem mit einem zweiten PTB-geeichten Normalelement verglichen worden.

Heizwiderstand R_H sowie Normalwiderstand R_N sind vor den Messungen mit einer Präzisionsmeßbrücke (Fa. AEG) bestimmt worden. Wegen des außerordentlich kleinen Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes von Manganin ist die Heizung aus Manganindraht gewickelt worden. Die geringe Temperaturabhängigkeit des Widerstandes ist aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

20 °C : R_H = 143,86(0) Ω
30 " : " = 143,87(8) "
40 " : " = 143,87(1) "
50 " : " = 143,85(4) "

Die Zuleitungen zur Heizung bestehen aus 0,3 mm dickem Kupferdraht. Sie sind an zwei Glasperlen des Kalorimetergefäßes gelötet, werden ein bis zweimal um das Gefäß gewickelt und verlaufen sonst in ähnlicher Weise wie die Thermoelementdrähte nach außen. Der Widerstand der Zuleitungsdrähte, die am Gefäß anliegen, ist zu R_H addiert worden; er beträgt jedoch nur etwa 0,01 Ω.

Die Zeit wird mit einer Quarzuhr auf 0,001 s genau gemessen. Start- und Stoppimpuls für die Uhr erfolgen

mittels eines Quecksilberschalters über ein RC-Glied. Vom gleichen Quecksilberschalter wird auch der Heizkreis geschlossen und geöffnet. Verzögerungen treten nicht auf. Die elektronische Uhr ist vor den Messungen mit dem Zeitzeichen der Deutschen Bundespost verglichen worden.

2. Ausführung der Messungen

a) Einfüllen der Substanzen

Die Einwaage der zu mischenden Flüssigkeiten geschieht folgendermaßen: Das zur Füllung vorbereitete Mischgefäß wird zunächst einige Minuten lang mit trockenem Stickstoff gespült, damit Spuren Wasser den leeren Kammern entzogen werden. Das Gefäß einschließlich Verschlußschrauben und Dichtungen wird dann auf einer Analysenwaage (Fa. Sartorius, Genauigkeit: 0,1 mg) gewogen. Mittels einer zuvor im Exsikkator getrockneten Injektionsspritze wird eine Kammer des Gefäßes mit einer Komponente gefüllt und verschlossen. Das Gefäß wird zurückgewogen. Die Differenz der Wägungen ergibt direkt die Einwaage der Flüssigkeit. Eine Auftriebskorrektur wird angebracht. Die dazu benutzte Gleichung findet man bei H. Harms [29]. In gleicher Weise wird die andere Komponente eingefüllt und die Einwaage ermittelt.- Das Gewicht des vollständig gefüllten Gefäßes liegt dabei immer unter der Maximalbelastung der Analysenwaage (200 g).

Im Kalorimeter ist der Dampfraum nicht größer gewählt worden als es die positiven Mischungsvolumina der Systeme verlangen. Maximaler Dampfraum: 0,25 cm^3 bei einem Gesamtvolumen von 36 cm^3. Der durch Verdampfung bzw. Kondensation auftretende Wärmeeffekt ist dabei $< 0{,}04$ J (= 0,02 Prozent). Der freizulassende Dampfraum wird eingestellt, indem das Kalorimetergefäß bei einer um einen Betrag ΔT über Meßtemperatur liegenden Temperatur vollständig gefüllt wird. ΔT berechnet sich aus Mischungsvolumen, Molvolumen und Ausdehnungskoeffizienten des jeweiligen Systems nach der Beziehung:

$$\Delta T = \frac{\overline{\Delta V}}{\alpha \cdot V_M}$$

Die zuvor berechnete Einfülltemperatur wird mit einem Thermoelement gemessen, das Mischgefäß gegebenenfalls mit einem Föhn auf die richtige Temperatur gebracht. In dem auf diese Weise gefüllten Kalorimetergefäß erfolgt die Messung unter dem Sättigungsdruck der Flüssigkeiten.

Zur Messung von Mischungsenthalpien am ternären System Äthanol-Cyclohexan-n-Heptan wird eine Kammer des Kalorimeters mit einer reinen Komponente, die zweite mit einer Mischung aus den beiden anderen Komponenten gefüllt. Ebenso werden zur Messung von Mischungsenthalpien bei Randkonzentrationen der binären Äthanolsysteme die Flüssigkeiten vorgemischt. Die Mischungen werden zuvor in einem Glasgefäß mit einer Kapillare als Öffnung hergestellt.

b) Der Meßvorgang

Etwa eine halbe Stunde vor Beginn der Messung wird der Kupferblock auf ca. 10^{-5} Torr evakuiert.

Die Mischungswärme kann sofort durch elektrische Energie kompensiert werden, da bei allen gemessenen Systemen der Mischvorgang endotherm verläuft.

Nach erfolgtem Temperaturausgleich des im Thermostaten aufgehängten Kalorimetergefäßes wird zunächst die Vorperiode aufgenommen, dann der Zerschneidemechanismus für die Kupferfolie ausgelöst und sogleich anschließend der Quecksilberschalter für Heizkreis und Quarzuhr betätigt.

Nach wenigen Sekunden wird der Schwenkmechanismus in Betrieb gesetzt. Durch die Konvektion der Flüssigkeit gleicht sich die Temperatur im Kalorimetergefäß sehr schnell aus. Die beiden Gefäßkammern befinden sich außerdem in metallischem Kontakt. Die Relaxationszeit für den Temperaturausgleich in den Teflonringen und -kegeln beträgt weniger als eine Sekunde. Der Temperaturausgleich dauert etwa 50 bis 70 Sekunden. Währenddessen wird der Heizstrom gemessen. Er beträgt maximal 0,2 A. Sofern das Nullinstrument im Kompensationskreis nicht vollständig abgeglichen ist, wird der Ausschlag notiert. Im Anschluß an die Messung wird dann durch eine Eichung der Widerstand des Kompensators auf vollständigen Abgleich des Nullinstrumentes korrigiert.

Die Heizdauer liegt in der Größenordnung von 10 bis 60 Sekunden.

Anschließend wird etwa 5 Minuten lang eine Nachperiode aufgenommen. Die Temperaturen der Vor- und Nachperiode unterscheiden sich um etwa 0,01 bis 0,03 °C. Nach jeder Messung wird das Kalorimeter noch mit elektrischer Energie geeicht.

Die Temperatur wird während der Messung etwa alle 5 Sekunden abgelesen. Zu diesem Zweck werden von einem Zeitmarkengeber Klingelzeichen erzeugt.

3. Auswertung der Messungen

Der typische Verlauf einer Meßkurve einschließlich Eichung ist in Abb. 6 dargestellt. Der Temperaturgang a (zumeist waagerecht) stellt die Vorperiode dar. Zur Zeit t_1 wird die Folie zerschnitten und zugleich die Heizung eingeschaltet, bei t_2 wird der Schwenkmechanismus in Betrieb genommen. b ist die Nachperiode der Meßkurve und zugleich die Vorperiode der Eichkurve, c die Nachperiode der Eichung.

Während des Meßvorganges werden dem Kalorimetergefäß folgende Energiebeträge zugeführt:

1. Elektrische Energie U (als Joulesche Wärme).
2. Ein Energiebetrag Q_L durch Wärmeleitung und Wärmestrahlung (positiv bei Zuführung zum Gefäß).
3. Die potentielle Energie U_p der Zerschneidevorrichtung

wird bei Entspannung der Feder in Wärme umgewandelt.

4. Durch den Mischvorgang wird die Wärmemenge $-Q_M$ verbraucht.

5. Rührwärme

Die Rührwärme wird aus der Energiebilanz dadurch eliminiert, daß man sie für den Zeitpunkt t_2 (Beginn der Rührung) aufstellt.

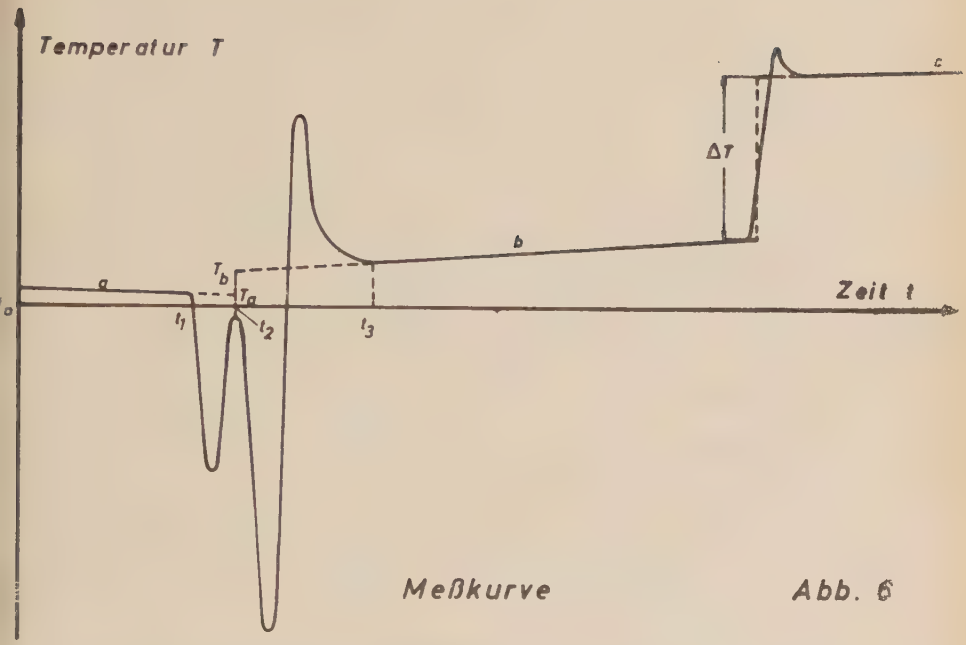
Aus den Zahlenwerten der in Tabelle 2 angegebenen Rührwärmekonstanten K_R und Wärmeleitungskonstanten K_L läßt sich abschätzen+), daß die geringe Differenz der Temperaturgänge b - a größtenteils aus der Rührwärme resultiert. Extrapoliert man die Gänge a und b linear bis zu dem Zeitpunkt t_2, so ist $T_b - T_a = \Delta T$ ein Maß für die zur Kompensation der Mischungswärme zuviel eingegebene Energie ΔU.

Für die überschüssige Energie ΔU ergibt sich folgende Energiebilanz:

$$\Delta U = U + Q_L + U_p + Q_M \,.$$

Hieraus wird die Mischungswärme $-Q_M$ ermittelt.

+) Weicht die Temperatur nach der Messung um 0,03 °C von der Ausgangstemperatur ab, so wird durch Wärmeleitung ein Betrag von $0{,}03 \cdot 6 \cdot 10^{-3} \approx 2 \cdot 10^{-4}$ J/s übertragen, während die Rührwärme um mehr als eine Zehnerpotenz größer ist.



Meßkurve Abb. 6

Die Bestimmung der Größen ΔU und Q_L erfolgt aus den Temperaturgängen der Messung und Eichung.

Die gesamte elektrische Energie berechnet sich mit $I_H = \frac{V_K}{R_N}$ nach der Formel :

$$U = \frac{V_K^2 \cdot R_H \cdot t_H}{R_N^2}$$

Entsprechend gilt für die zur Eichung eingegebene Energie U' :

$$U' = \frac{V_K'^2 \cdot R_H \cdot t_H}{R_N^2}$$

Die Temperaturänderung $\Delta T'$ bei der Eichung ist nach dem Zwickelabgleichverfahren ermittelt worden.

Die überschüssige Energie ΔU berechnet sich dann nach :

$$\Delta U = \frac{\Delta T}{\Delta T'} \cdot U' \quad ^{+)}$$

Für den durch Leitung und Strahlung dem Kalorimetergefäß während der Messung zugeführten Wärmebetrag Q_L gilt in guter Näherung die Beziehung :

$$Q_L = K_L \int_{t_1}^{t_3} (T_0 - T)\, dt$$

Die Wärmeleitungskonstante K_L wird aus der gesamten Wärmekapazität des Kalorimetergefäßes C, Vor- und Nachperiode der Eichung b und c und der bei der Eichung zugeführten Energie U' berechnet (vgl. J.M. Sturtevant[30]):

$$K_L = \frac{C^2 (b-c)}{U'} \quad , \quad b = \frac{dT_b}{dt} \quad , \quad c = \frac{dT_c}{dt}$$

Das Intregal wird aus der Fläche ermittelt, die von der Meßkurve und der Thermostatentemperatur To gebildet wird. Die Ermittlung von Q_L ist nicht sehr genau, da die Meßkurve den Temperaturverlauf an der Meßstelle widerspiegelt, während für die Wärmeabgabe die Temperatur an der Gefäßoberfläche auch maßgebend ist.

+) In die exakte Beziehung geht noch die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität ein. Man erhält dann :

$$\Delta U = \frac{C_M(T) + C_{Gef}(T)}{C_M(T') + C_{Gef}(T')} \cdot \frac{\Delta T}{\Delta T'} \cdot U'$$

Dabei ist T eine mittlere Temperatur zwischen T_a und T_b, T' eine mittlere Temperatur während des Eichvorganges. C_M und C_{Gef} die Wärmekapazitäten der Mischung und des Gefäßes. -

Es ist jedoch immer $|Q_L| < |Q_M| \cdot 10^{-3}$, so daß selbst ein Fehler in Q_L von 10 Prozent Q_M nicht entscheidend beeinflußt.

Die potentielle Energie U_p der Zerschneidevorrichtung läßt sich aus dem ungefähr gemessenen Drehmoment $\underline{M} = \underline{r} \times \underline{K}$ der gespannten Schneide und dem Winkel $\varphi \approx 2\pi$ berechnen, um den sich die Schneide bei der Entspannung dreht. Es gilt unter der Annahme, daß $|\underline{M}|$ proportional der Auslenkung φ ist :

$$U_p = \int_0^{2\pi} |\underline{M}| \, d\varphi = \int_0^{2\pi} D \cdot \varphi \cdot d\varphi = 2\pi^2 D$$

Es ergibt sich : $U_p = 0{,}18$ J.

Dieser Wert ergibt sich auch größenordnungsmäßig experimentell. Die Folie wird bei Füllung des Kalorimeters mit nur einer Flüssigkeit zerschnitten und der Sprung im Temperaturgang beobachtet. Diese Messung ist natürlich wegen des geringen Wärmeeffektes nicht sehr genau.

Die auf ein Mol bezogene Mischungswärme $-Q_M/n$ ist noch nicht identisch mit der molaren Mischungsenthalpie ΔH bei $\vartheta = 20\ ^\circ C$ und $p = 1$ Atm. Erstens tritt beim Mischen der Flüssigkeiten eine Druckänderung auf, zweitens ist eine Umrechnung vom Sättigungsdruck p_s der Mischung auf den Druck $p = 1$ Atm erforderlich.

Der Vorfaktor weicht im ungünstigsten Fall (bei den Äthanolsystemen) um 0,03 Prozent von 1 ab. Da ferner $\Delta U \approx -Q_M \cdot 10^{-2}$ ist, macht sich der Faktor in $-Q_M$ nur zu 0,0003 Prozent bemerkbar. Man kann ihn daher = 1 setzen.

Die Abweichung der Mischungswärme von der Mischungsenthalpie, hervorgerufen durch eine Druckänderung während des Mischvorganges, ergibt sich aus der Beziehung :

$$-\frac{Q_M}{n} = \overline{\Delta H}(p_s, T) - \sum_i x_i \int_{p_i^\circ}^{p_s} T\left(\frac{\partial \overline{V_i}}{\partial T}\right)_p dp$$

Die Druckänderung beim Mischen verlangt nur bei den Äthanolsystemen (auch dem ternären) eine Korrektur, die jedoch einen Wert von 0,25 J/Mol nicht übersteigt. Bei allen anderen Systemen ist keine solche Korrektur erforderlich.

Mit Hilfe der Gleichung

$$\int_{p_s}^{p=1} \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial p}\right)_T dp = \int_{p_s}^{p=1} \left(\overline{\Delta V} - T\left(\frac{\partial \overline{\Delta V}}{\partial T}\right)_p\right) dp$$

läßt sich die bei Sättigungsdruck ermittelte Mischungsenthalpie auf den Druck p = 1 Atm umrechnen. Die beiden Glieder unter dem Integralzeichen addieren sich beim System Cyclohexan-n-Heptan; die Korrektur beträgt hier im Maximum 0,14 J/Mol. Bei allen anderen Systemen kompensieren sie sich größtenteils; die Korrekturen sind dort zu vernachlässigen.

Zur Bestimmung der Mischungsvolumina sind, sofern keine Literaturwerte vorliegen, Dichtemessungen ausgeführt worden.

4. Fehlerbetrachtung

Der Gesamtfehler der kalorischen Messung von Mischungsenthalpien setzt sich aus systematischen und unsystematischen Anteilen zusammen.

Systematische Fehlerquellen können sein :

1. Die Energiemessung.
2. Die Einwaage.
3. Zusätzliche Energieeffekte während des Mischvorganges (Druckänderung, Verdampfung oder Kondensation, Rührwärme, Wärmeableitung oder -zuleitung, Lösen der Arretierung).
4. Die Nichtlinearität der Temperaturskala.
5. Verunreinigungen der Substanzen.
6. Chemische Reaktionen.

Der mittlere relative Fehler der Energiemessung ist durch folgenden Ausdruck gegeben :

$$\frac{\Delta U}{U} = \sqrt{4\left(\frac{\Delta V_K}{V_K}\right)^2 + 4\left(\frac{\Delta R_H}{R_H}\right)^2 + \left(\frac{\Delta R_H}{R_H}\right)^2 + \left(\frac{\Delta T_H}{T_H}\right)^2}$$

Der Fehler der Kompensationsspannung V_K setzt sich zusammen aus einem Fehleranteil der Widerstände des Kompensators und einem Fehler des Normalelementes, das zur Einstellung des Kompensationsstromes benutzt wird. Er wird auf höchstens 0,01 Prozent geschätzt. Für die zur Widerstandsmessung verwendete ALC-Brücke wird von der Herstellerfirma ein Fehler von 0,02 Prozent angegeben. Die Ungenauigkeit der Zeitmessung ist durch die Breite des Start- und Stoppimpulses gegeben. Sie liegt in der Größenordnung von 0,001 s. Der Zeitfehler ist daher $< 0{,}01$ Prozent. Insgesamt ergibt sich als mittlerer Fehler für die Energie :

$$\frac{\Delta U}{U} = \pm 0{,}05 \text{ Prozent}$$

Bei binären Systemen (außer bei Randkonzentrationen der Äthanolsysteme im äthanolarmen Bereich) beträgt der Fehler in der Einwaage der Flüssigkeiten weniger als 0,01 Prozent. Wenn jedoch eine Gefäßkammer mit einer Mischung gefüllt werden muß (ternäres System und Ränder der Äthanolsysteme), so kann sich die Konzentration der Mischung während des Einfüllens ändern. Die Beziehung für die Änderung des Molenbruchs der Mischung ist :

$$\Delta x_1 = -\Delta x_2 = x_1 x_2 \left(\frac{\Delta n_1}{n_1} - \frac{\Delta n_2}{n_2} \right)$$

Eine einfache Abschätzung ergibt : $|\Delta x_1| \lesssim 0{,}0002\text{-}0{,}0003$.+)

Alle während der Messung auftretenden Wärmeeffekte sind entweder durch das Auswerteverfahren eliminiert und als geringe Korrekturen an $-Q_M$ angebracht worden. Der verbleibende Fehler wird verschwindend klein.

Der Fehler in der Temperaturablesung, der dadurch entsteht, daß die Nichtlinearität der Skala nicht berücksichtigt wird, beträgt höchstens 0,005 Prozent.

Der Fehler, den verbleibende Verunreinigungen der Substanzen in $\overline{\Delta H}$ bewirken, läßt sich nicht abschätzen. Jedoch kann man anhand der Werte in Tabelle 1 annehmen, daß der Einfluß gering ist.

+)Wenn (im ungünstigsten Fall) 0,5 Prozent der Mischung verdampfen, so wird $\left|\frac{\Delta n_1}{n_1} - \frac{\Delta n_2}{n_2}\right| \approx 0{,}001$. Daraus ergibt sich $|\Delta x_1| \approx 0{,}0002(5)$.

Chemische Reaktionen der Flüssigkeiten (etwa mit den Gefäßwänden) treten nicht auf.

Unsystematische Fehlerquellen sind:

1. Die Ablesung der Temperaturskala ($2 \cdot 10^{-4}$ °C).
2. Die Auswertung (Extrapolation der Gänge).

Die durch lineare Extrapolation der sehr langen Nachperiode der Messung ermittelte Temperatur ist auf etwa $\pm 0{,}001$ °C genau. Da die Temperaturänderung durch Mischung (ohne Kompensation) 1 - 3 °C betragen würde, ist für die Messungen ein mittlerer relativer Fehler von 0,03 bis 0,1 Prozent zu erwarten.- In diesen Grenzen sind die Messungen auch reproduzierbar.

Anhand dieser Fehlerabschätzung kann man unter Einbeziehung der systematischen Anteile für die Mischungsenthalpien folgende Genauigkeit annehmen :

$\pm$ 0,1 bis 0,2 Prozent für $\Delta\bar{H} \gtrsim 700$ J/Mol,

$\pm$ 0,3 Prozent für $\Delta\bar{H} \gtrsim 200$ J/Mol.

5. Meßergebnisse

a) Prüfung des Kalorimeters an bekannten Systemen

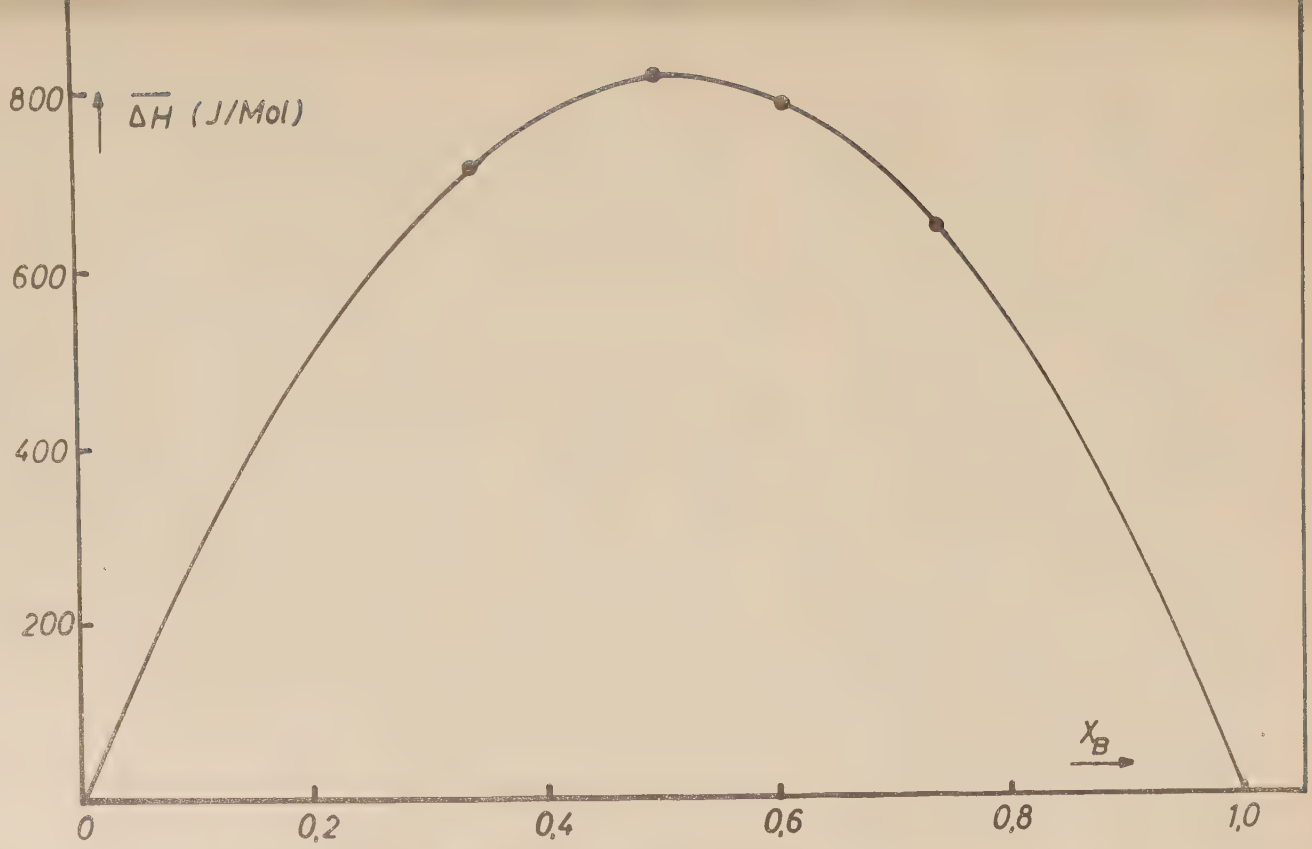
Das Kalorimeter wurde zunächst am System Benzol-Cyclohexan bei 20,0 °C geprüft (Tabelle 3 und Abb. 7). Der Verlauf der molaren Mischungsenthalpie in Abhängigkeit vom Molenbruch ist nahezu symmetrisch. Das Maximum liegt bei $x_B = 0{,}52$.

Tabelle 3

Mischungsenthalpien: Benzol-Cyclohexan bei 20,0 °C

x_B	$\overline{\Delta H}$ (J/Mol)	$\overline{\Delta H}_{Mittel}$ (J/Mol)	mittl. Fehler	$\overline{\Delta H}/R$ (°K)	$\overline{\Delta H}/R_{Mittel}$ (°K)
0,48822	812,61			97,738	
0,49207	813,20			97,809	
0,48922	815,03	813,1	0,38 J/Mol	98,030	97,80
0,48726	813,24		=0,046 Proz.	97,813	
0,48889	812,40			97,712	
0,48741	811,55			97,610	
0,60693	787,09			94,668	
0,60598	786,62			94,612	
0,60791	783,29	785,9	0,57 J/Mol	94,211	94,53
0,60684	786,09		=0,072 Proz.	94,548	
0,60857	785,85			94,519	
0,73922	646,72			77,785	
0,73544	653,74			78,629	
0,73499	652,44	646,6	0,46 J/Mol	78,473	77,77
0,74004	644,14		=0,071 Proz.	77,475	
0,74331	641,12			77,111	
0,34176	720,47			86,655	
0,34444	720,45	719,1	0,81 J/Mol	86,653	86,49
0,34715	725,31		0,11 Proz.	87,237	
0,34158	720,37			86,643	

Die Mittelwerte beziehen sich auf die unterstrichenen Molenbrüche x_B.



Mischungsenthalpie: Benzol - Cyclohexan bei 20,0°C

Abb. 7

Die Mischungsenthalpie beträgt an dieser Stelle $\overline{\Delta H}_{max}$ = 815 J/Mol. Mischungsenthalpien am System Benzol-Cyclohexan wurden bereits von mehreren Autoren kalorimetrisch ermittelt. 4) 31) - 39).
Die Ergebnisse von G. Scatchard u.a. [4] stimmen mit den eigenen Messungen innerhalb der von diesen Autoren angegebenen Fehlergrenze (2 Prozent) überein.
Scatchards Ausgleichskurve verläuft im ungünstigsten Konzentrationsbereich ca. 1 Prozent höher als die eigene $\overline{\Delta H}$ - Kurve. Diskrepanzen bestehen zu den Messungen von C.P. Brown u.a. [31] sowie zu dem Meßpunkt von R. Anderson und J.M. Prausnitz [38] bei x_B = 0,5.
Brown u.a. finden eine stark asymmetrische Kurve, die im benzolarmen Bereich sogar eine schwache Einbuchtung aufweist. Anderson und Prausnitz geben für ihren Meßpunkt bei 25 °C den Wert $\overline{\Delta H}$ = 842,5 J/Mol und eine Genauigkeit von 0,1 bis 0,5 Prozent an. Wie aus Messungen von R.M.A. Noordtzij [32] hervorgeht, beträgt die Temperaturabhängigkeit dieses Systems $\approx$-2 J/Mol °C, so daß die Abweichung des Meßwertes von Anderson und Prausnitz umgerechnet auf 20 °C von dem eigenen $\overline{\Delta H}$-Wert etwa 38 J/Mol beträgt. Diese Abweichung sowie auch der Unterschied zu dem Kurvenverlauf von C.P. Brown u.a. läßt sich nicht aus systematischen Fehlern der eigenen Apparatur erklären.

Das Kalorimeter wurde ferner am System Tetrachlorkohlenstoff-Benzol bei 25,0 °C geprüft. Die Mischungsenthalpie dieses Systems wurde zuvor von J.A. Larkin und M.L. McGlashan[40] kalorimetrisch bestimmt. Die Autoren geben für ihre Messungen einen Fehler von 0,25 Prozent an. Wie Tabelle 4 zeigt, stimmen die eigenen Messungen an diesem System mit denen von Larkin und McGlashan ausgezeichnet überein.

Außerdem wurde die Verdünnungsenthalpie einer Natriumnitratlösung bei 18,0 °C gemessen und früheren Werten von J. Thomsen[41] gegenübergestellt (Tab. 5).

Tabelle 4

Mischungsenthalpien: Tetrachlorkohlenstoff-Benzol (25,0 °C)

x_T	$\overline{\Delta H}$ (J/Mol)	$\overline{\Delta H}_{Mittel}$ ± mittl. Fehler (J/Mol)	$\overline{\Delta H}$ Larkin u.a.	$\overline{\Delta H}/R$ (°K)	$\overline{\Delta H/R}_{Mittel}$ (°K)
0,41891	113,82	113,52±0,30	113,41	13,690	13,654
0,41758	113,14			13,608	
0,54081	114,76			13,803	
0,53987	114,39	114,54±0,12	114,60	13,758	13,776
0,54229	114,45			13,766	

Die Mittelwerte beziehen sich auf die unterstrichenen Molenbrüche x_T.

Tabelle 5

Verdünnungsenthalpie einer Natriumnitratlösung (18,0 °C) (Verdünnung einer Lösung aus 2Mol $NaNO_3$ und 12 Mol H_2O auf eine Lösung aus 2Mol $NaNO_3$ und 50 Mol H_2O)

ΔH_{verd} eig. Mess.	ΔH_{verd} Thomsen
2282,2 cal	2282,8 cal
2271,8 "	2271,9 "

b) Das System Äthanol-Cyclohexan-n-Heptan und die zugehörigen binären Systeme

Für das ternäre System sowie für die drei binären Systeme liegen $\overline{\Delta G}^E$-Werte von R. Rothe [1] vor. Sie wurden aus Messungen des Verdampfungsgleichgewichtes nach der dynamischen Methode ermittelt.

Es wurden nunmehr Mischungsenthalpien gemessen. Die Konzentrationen wurden in der aus Abb. 8 ersichtlichen Weise gewählt. Man erhält so mit verhältnismäßig wenigen Punkten drei Schnitte durch die Ecken der reinen Substanzen und drei zu den Seitenebenen parallele Schnitte und gewinnt einen Überblick über das Verhalten der $\overline{\Delta H}$-Fläche.

Die Mischungsenthalpien sind im gesamten Konzentrationsgebiet positiv. Die molaren Mischungsenthalpien der drei binären Systeme sind in den Tabellen 6 - 8

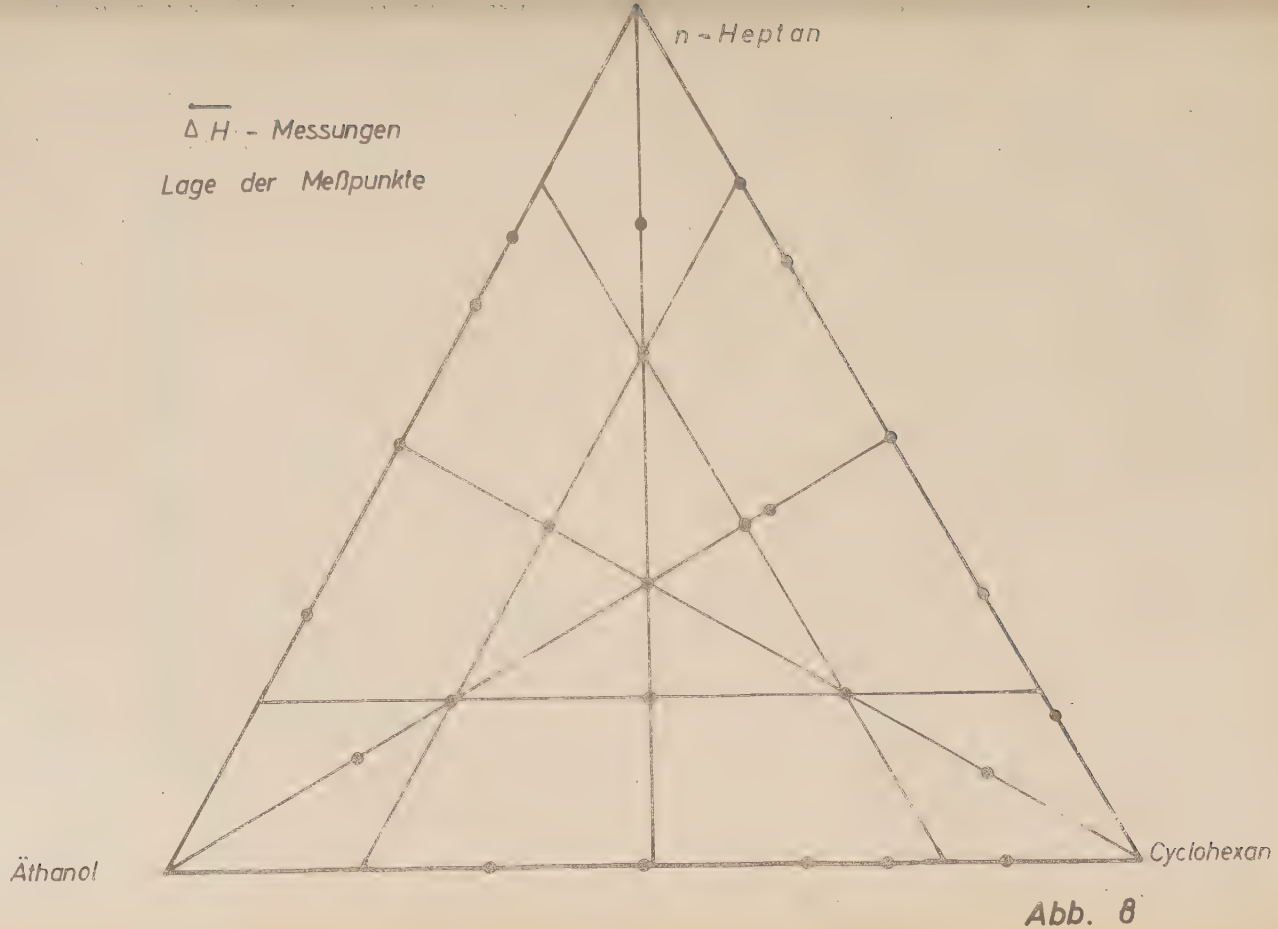

n-Heptan
$\overline{\Delta H}$ - Messungen
Lage der Meßpunkte
Äthanol
Cyclohexan

Abb. 8

zusammengestellt. Außerdem sind die jeweiligen mittleren Meßfehler angegeben. Die $\overline{\Delta H}$-Kurven sind in Abb. 9 - 11 gezeichnet. Die Äthanolsysteme zeigen im äthanolarmen Bereich einen steilen Anstieg der Kurve, der sich aus der Aufspaltung der Wasserstoffbrücken des Äthanols erklären läßt. Die Mischungsenthalpie des Systems Cyclohexan-n-Heptan ist wesentlich kleiner als die der Äthanolsysteme. Das Maximum ist zur cyclohexanreichen Seite verschoben.

Die Mischungsenthalpien für das System Äthanol-n-Heptan bei der Konzentration $x_A = 0{,}10852$ und für das System Äthanol-Cyclohexan bei $x_A = 0{,}13241$ wurden nicht auf direktem Wege gemessen, da Dampfräume im Kalorimeter vermieden werden sollten, und andererseits wegen des verhältnismäßig kleinen Molvolumens von Äthanol das Verhältnis der Kammergrößen nicht ausreichte. Es wurde vielmehr eine Kammer des Kalorimetergefäßes mit einer etwa äquimolaren Mischung von Äthanol und n-Heptan (bzw. Äthanol und Cyclohexan) gefüllt, die andere mit reinem n-Heptan (Cyclohexan).

Die Mischungsenthalpie $\overline{\Delta H}(x_A)$ an der Meßstelle x_A berechnet sich nach der Beziehung :

$$\overline{\Delta H}(x_A) = \overline{\Delta H}^{+}(x_A, x_{A'}) + \frac{n_A + n_{H'}}{n_A + n_H} \cdot \overline{\Delta H}(x_{A'})$$

Tabelle 6

Mischungsenthalpien: Äthanol-Cyclohexan bei 20,0 °C

x_A	$\overline{\Delta H}$ (J/Mol)	$\overline{\Delta H}_{Mittel}$ (J/Mol)	mittl. Fehler	$\overline{\Delta H}/R$ (°K)	$\overline{\Delta H}/R_{Mittel}$ (°K)	
0,13241	429,04			51,603		
0,13501	433,32	$429,9_4$	0,81 J/Mol	52,118	$51,71_2$	
0,13192	430,09		=0,19 Proz.	51,730		
0,26011	543,94	543,53	0,34 J/Mol	65,423	$65,37_4$	+)
0,25935	542,80		=0,063 Proz.	65,286		
0,34118	580,47			69,817		
0,33651	579,09	$580,2_0$	0,07 J/Mol	69,651	$69,78_4$	++)
0,33617	578,88		=0,013 Proz.	69,625		
0,51387	588,20			70,746		
0,51347	586,71			70,567		
0,50836	589,70	$590,0_3$	0,48 J/Mol	70,927	$70,96_7$	+++)
0,51059	589,06		=0,082 Proz.	70,850		
0,53324	583,57			70,190		
0,66827	521,77			62,756		
0,66091	523,71	$519,0_5$	0,99 J/Mol	62,990	$62,42_9$	
0,66857	517,46		=0,19 Proz.	62,238		
0,67482	513,56			61,769		

Die Mittelwerte beziehen sich auf $^{+)}x_A$=0,26000, $^{++)}x_A$=0,34000, $^{+++)}x_A$=0,50000, sonst auf die unterstrichenen Molenbrüche.

Tabelle 7

Mischungsenthalpien: Äthanol-n-Heptan bei 20,0 °C

x_A	$\overline{\Delta H}$ (J/Mol)	$\overline{\Delta H}_{Mittel}$ (J/Mol)	mittl. Fehler	$\overline{\Delta H}/R$ (°K)	$\overline{\Delta H}/R_{Mittel}$ (°K)
0,10852	408,67			49,153	
0,10898	410,08	$408,9_9$	0,23 J/Mol	49,323	$49,19_2$
0,10747	407,40		0,057 Proz.	49,006	
0,26191	533,38	$532,6_5$	0,73 J/Mol	64,153	$64,06_5$
0,26419	533,01		=0,057 Proz.	64,108	
0,33008	554,46			66,688	
0,32946	558,01	$557,7_0$	2,5 J/Mol	67,115	$67,07_8$
0,33176	560,81		= 0,44 Proz.	67,452	
0,49317	553,71			66,598	
0,49226	554,60			66,705	
0,49339	552,63	$553,4_8$	0,37 J/Mol	66,468	$66,57_0$
0,49370	552,10		0,066 Proz.	66,404	
0,49694	553,84			66,614	
0,49644	552,91			66,502	
0,70203	457,47	$457,3_3$	0,14 J/Mol	55,023	$55,00_6$
0,70274	456,63		0,031 Proz.	54,922	

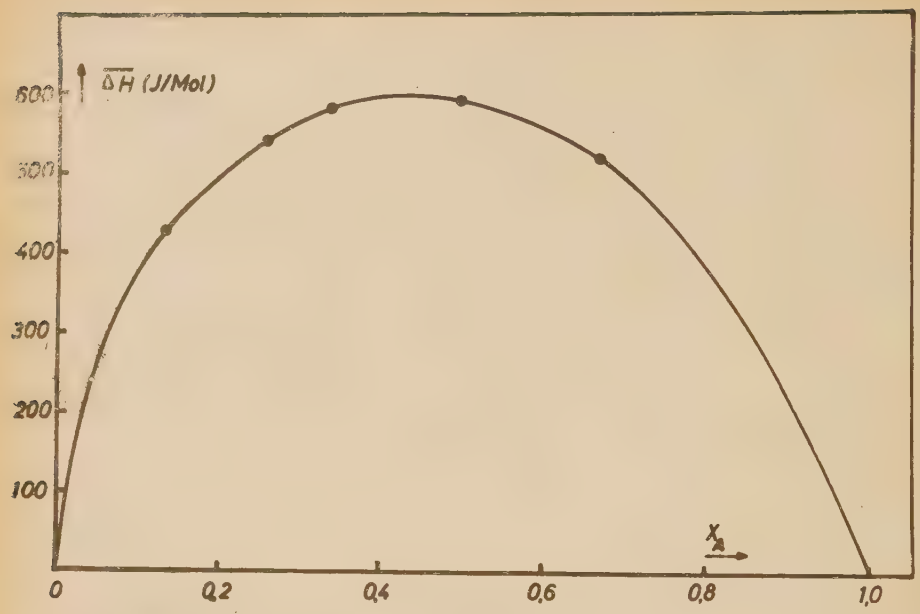
Die Mittelwerte beziehen sich auf die unterstrichenen Molenbrüche x_A.

Tabelle 8

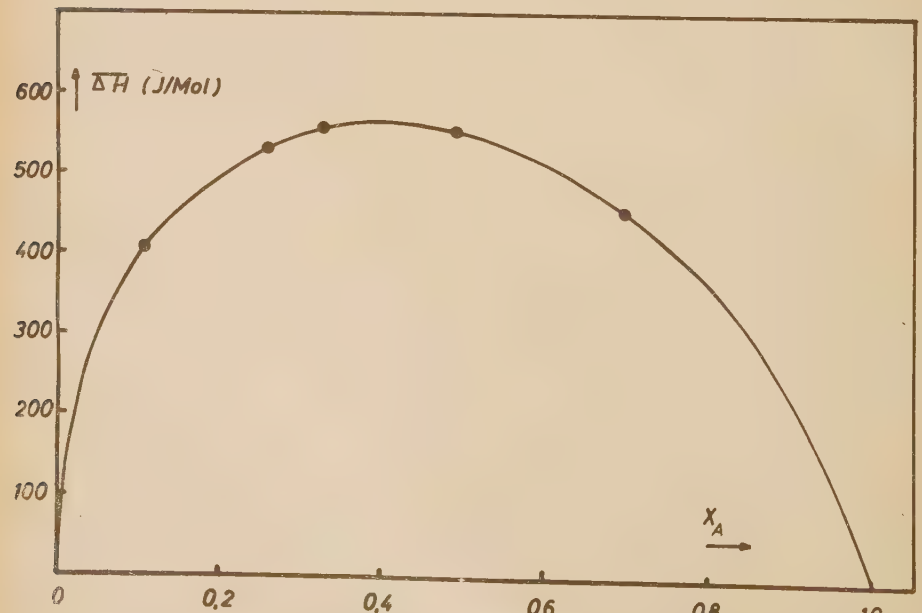
Mischungsenthalpien: Cyclohexan-n-Heptan bei 20,0 °C

x_C	H (J/Mol)	H_{Mittel} (J/Mol)	Mittl. Fehler	H/R (°K)	H/R_{Mittel} (°K)
0,20510	143,14			17,216	
0,20688	143,26	$142,5_4$	0,31 J/Mol	17,230	$17,14_4$
0,20714	143,74		0,22 Proz.	17,288	
0,34268	209,76	$210,4_7$	0,70 J/Mol	25,229	$25,31_5$
0,34389	211,65		0,33 Proz.	25,456	
0,50002	254,70			30,634	
0,50133	253,29			30,465	
0,50068	254,66	$254,1_9$	0,32 J/Mol	30,630	$30,57_3$
0,49955	253,71		0,13 Proz.	30,515	
0,50140	255,06			30,678	
0,68483	249,57	$249,9_0$	0,33 J/Mol	30,017	$30,05_7$
0,68541	250,08		0,13 Proz.	30,079	
0,83003	186,32			22,410	
0,83044	184,95	$185,1_3$	0,73 J/Mol)	22,245	$22,26_7$
0,83020	183,69		0,39 Proz.	22,094	

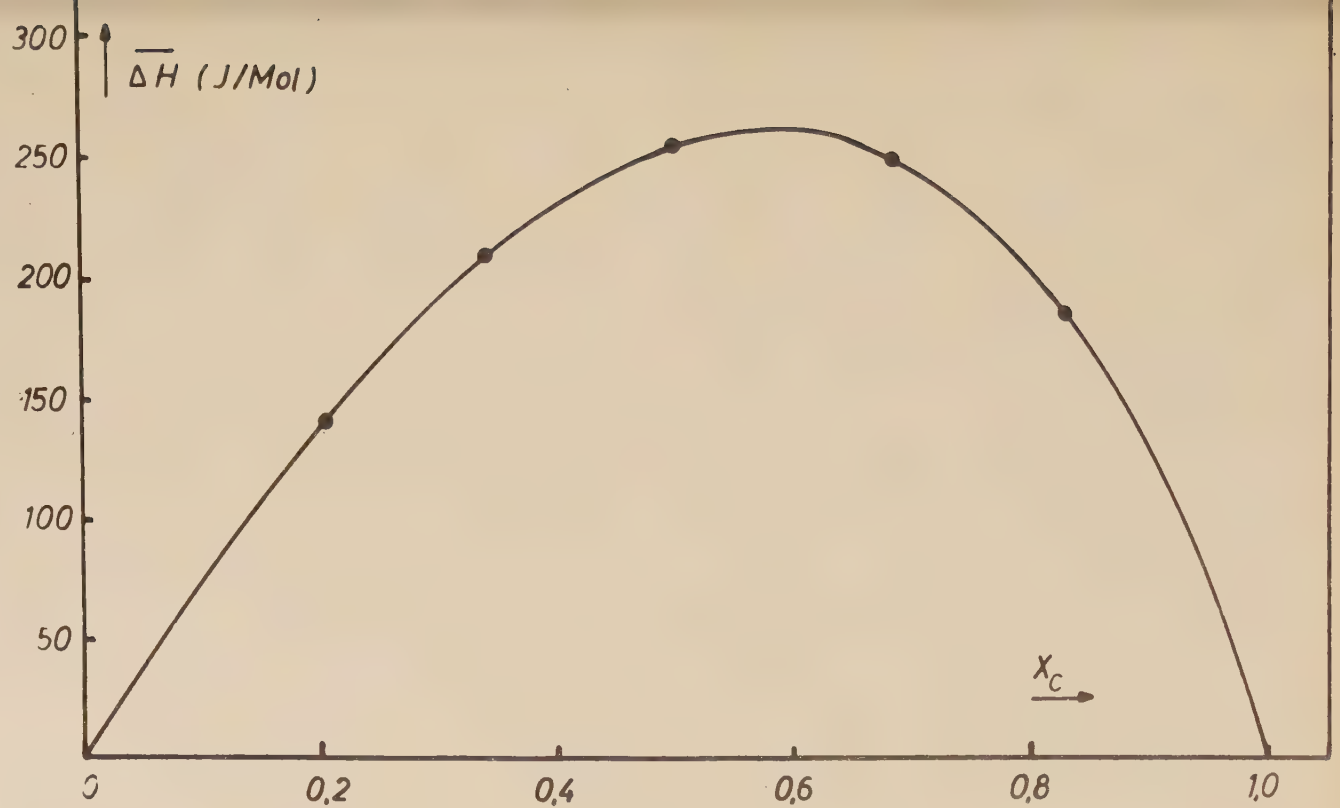
Die Mittelwerte beziehen sich auf die unterstrichenen Molenbrüche x_C.



Mischungsenthalpie: Äthanol - Cyclohexan bei 20,0°C Abb. 9



Mischungsenthalpie: Äthanol - n-Heptan bei 20,0°C Abb. 10



Mischungsenthalpie: Cyclohexan – n-Heptan bei 20,0°C Abb. 11

Hierin sind: n_A = Zahl der Mole Äthanol, $n_{H'}$ = Zahl der Mole n-Heptan, die vorher mit Äthanol vermischt wurden, n_H = Gesamtzahl der Mole n-Heptan, ferner $x_A' = \frac{n_A}{n_A + n_{H'}}$ der Molenbruch der Mischung ($\approx 0{,}5$) und $\overline{\Delta H}^+ (x_A, x_{A'})$ die gemessene molare Enthalpieänderung. Eine entsprechende Beziehung gilt natürlich auch für das System Äthanol-Cyclohexan.

Die Mischungsenthalpien im ternären Gebiet wurden gleichfalls indirekt ermittelt, indem eine Kammer des Kalorimeters mit einer Mischung aus zwei Komponenten gefüllt wurde, die andere mit der reinen dritten Komponente. Die Mischungen wurden in den meisten Fällen ungefähr äquimolar gewählt. Nur zur Messung der Mischungsenthalpie bei der Konzentration $x_A = 0{,}2$, $x_C = x_H = 0{,}4$ wurde (wieder wegen des kleinen Molvolumens von Äthanol) eine Mischung von Äthanol und Cyclohexan im Molenverhältnis 1 : 2 mit reinem n-Heptan gemischt.

Wenn man etwa Cyclohexan und n-Heptan vormischt und reines Äthanol während der Messung zumischt, so gilt für die Mischungsenthalpie im ternären Gebiet $\overline{\Delta H}_{ACH}(x_A, x_C)$ die Beziehung :

$$\overline{\Delta H}_{ACH}(x_A, x_C) = \overline{\Delta H}^+ [x_A, x_C ; \overline{\Delta H}_{CH} (\frac{x_C}{x_C + x_H})] + (1 - x_A) \overline{\Delta H}_{CH} (\frac{x_C}{x_C + x_H})$$

Hierin bedeuten: $\overline{\Delta H}^+$ die gemessene molare Enthalpieänderung und $\overline{\Delta H}_{CH}$ die molare Mischungsenthalpie des

binären Systems Cyclohexan-n-Heptan.

In den Tabellen 9 - 12 sind die Mischungsenthalpien des ternären Konzentrationsgebietes zusammengestellt. Die Abb. 12 bis 17 stellen Schnitte durch das ternäre Gebiet dar. Abb. 18 gibt Höhenlinien im Konzentrationsdreieck wieder. Man erkennt einen steilen Anstieg der Fläche im äthanolarmen Bereich. Die Fläche hat ein Maximum bei $x_A = 0{,}30$ und $x_C = 0{,}39$ mit einer Mischungsenthalpie $\overline{\Delta H}_{max} = 703$ J/Mol.

Die Mischungsenthalpie bei $x_A = x_C = x_H = 0{,}33333$ wurde mehrfach auf drei verschiedene Arten bestimmt, indem verschiedene Komponenten vorgemischt wurden. Die gute Übereinstimmung ist aus den angegebenen Tabellen ersichtlich und stellt ein Argument für die genaue Reproduzierbarkeit der Messungen dar. Ferner läßt sich unter Vorbehalt daraus schließen, daß die Messungen nicht mit wesentlichen systematischen Fehlern behaftet sein können, die nicht prozentual eingehen. Ein gleichbleibender prozentualer Fehler wird nicht entdeckt; hingegen müßte es ein großer Zufall sein, wenn trotz der unterschiedlichen Wärmekapazitäten des Kalorimetergefäßes (es wurden verschiedene Nebenkammern benutzt) etwa ein beträchtlicher additiver systematischer Fehler nicht entdeckt würde.

Mischungsenthalpien

Äthanol-Cyclohexan-n-Heptan bei 20,0 °C

Tab. 9: Schnitt durch die Äthanol-Ecke mit $x_C/(x_C+x_H)=0,5$

x_A	x_C	$\overline{\Delta H}$ (J/Mol)	$\overline{\Delta H}_{Mittel}$ (J/Mol)	mittl. Fehler	$\overline{\Delta H}/R$ (°K)	$\overline{\Delta H}/R_{Mittel}$ (°K)
0,33835	0,32880	700,99			84,312	
0,34074	0,33069	698,45	$699,0_9$ +)	0,48 J/Mol	84,007	$\underline{84,08}_4$
0,33993	0,33007	699,80		0,07 Proz.	84,169	
0,33826	0,33144	696,43			83,764	
0,61164	0,19239	586,11			70,495	
0,61251	0,19421	584,47	$585,2_9$	0,31 J/Mol	70,298	$70,39_6$
0,60916	0,19531	586,60		0,052 Proz.	70,396	
0,73630	0,13410	471,80			56,746	
0,73562	0,13236	472,82	$472,0_0$	0,08J/Mol	56,869	$56,77_0$
0,16711	0,41565	$660,6_7$			$79,46_3$	

+) Mittelwert bei $x_A=x_C=x_H=0,33333$.

Die übrigen Mittelwerte beziehen sich auf die unterstrichenen Molenbrüche und $x_C/(x_C+x_H)=0,5$

Tab.10: Schnitt durch die Cyclohexan-Ecke, $x_A/(X_A+x_H)=0,5$

x_A	x_C	$\overline{\Delta H}$ (J/Mol)	$\overline{\Delta H}_{Mittel}$ (J/Mol)	mittl. Fehler	$\overline{\Delta H}/R$ (°K)	$\overline{\Delta H}/R_{Mittel}$ (°K)
0,39456	0,19566	663,16			79,762	
0,39434	0,19839	663,91	$662,0_2$	0,82 J/Mol	79,583	$79,62_5$
0,40851	0,18399	656,04		0,12 Proz.	78,906	
0,32870	0,34358	700,74	siehe Tab. 9		84,282	
0,33030	0,34360	700,10			84,205	
0,20197	0,60258	657,83			79,121	
0,20957	0,58566	665,59	657,1	0,53 J/Mol	80,055	$79,04_4$
0,19917	0,60571	655,70		0,081 Proz.	78,865	
0,10452	0,79116	507,66	$507,3_0$	0,36 J/Mol	61,059	$61,01_6$
0,10525	0,79185	506,08		0,07 Proz.	60,869	

Tab. 11: Schnitt durch die n-Hexan-Ecke, $x_A/(x_A+x_C)=0,5$

x_A	x_H	$\overline{\Delta H}$ (J/Mol)	$\overline{\Delta H}_{Mittel}$ (J/Mol)	mittl. Fehler	$\overline{\Delta H}/R$ (°K)	$\overline{\Delta H}/R_{Mittel}$ (°K)
0,40821	0,19744	687,01			82,631	
0,40494	0,19110	685,61	$688,1_4$	0,82 J/Mol	82,463	$82,76_7$
0,40339	0,19806	689,57		0,12 Proz.	82,939	
0,33664	0,33474	688,19	siehe Tab.9		83,076	
0,33042	0,33662	686,98			83,830	
0,20328	0,59573	622,60			74,884	
0,20196	0,58860	627,48	$622,4_6$	0,49 J/Mol	75,471	$74,86_7$
0,20228	0,59651	621,97		0,079 Proz.	74,808	
0,20798	0,59348	622,43			74,863	
0,12304	0,75171	513,99			61,821	
0,12809	0,74566	517,86	$514,2_6$	0,97 J/Mol	62,286	$61,85_3$
0,12894	0,74533	520,19		0,19 Proz.	62,566	
0,11687	0,75470	510,80			61,437	

Tab.12: Schnitt durch die n-Heptan-Ecke, $x_A/(x_A+x_C)=0,33333$

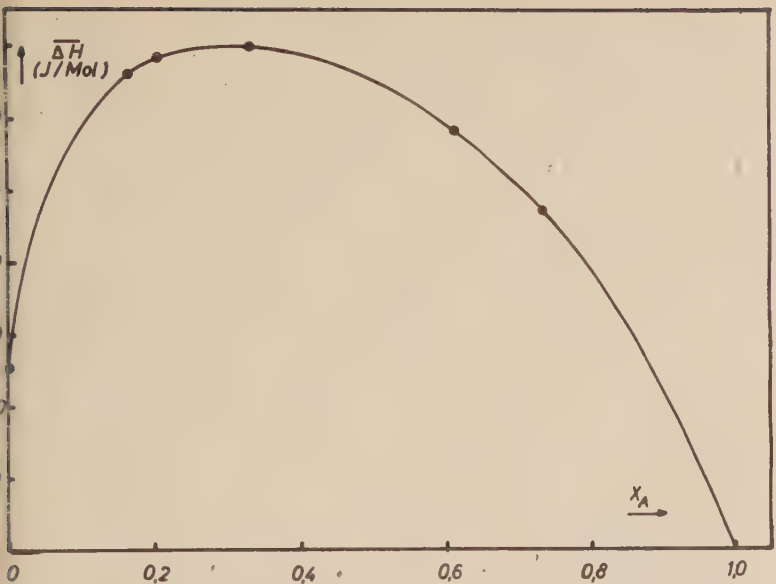
x_A	x_H	$\overline{\Delta H}$ (J/Mol)	$\overline{\Delta H}_{Mittel}$ (J/Mol)	mittl. Fehler	$\overline{\Delta H}/R$ (°K)	$\overline{\Delta H}/R_{Mittel}$ (°K)
0,20770	0,39850	682,91	683,70	0,49 J/Mol	82,138	82,233
0,20536	0,39995	682,95		0,072 Proz.	82,143	

Die Mittelwerte beziehen sich auf die unterstrichenen Molenbrüche und:

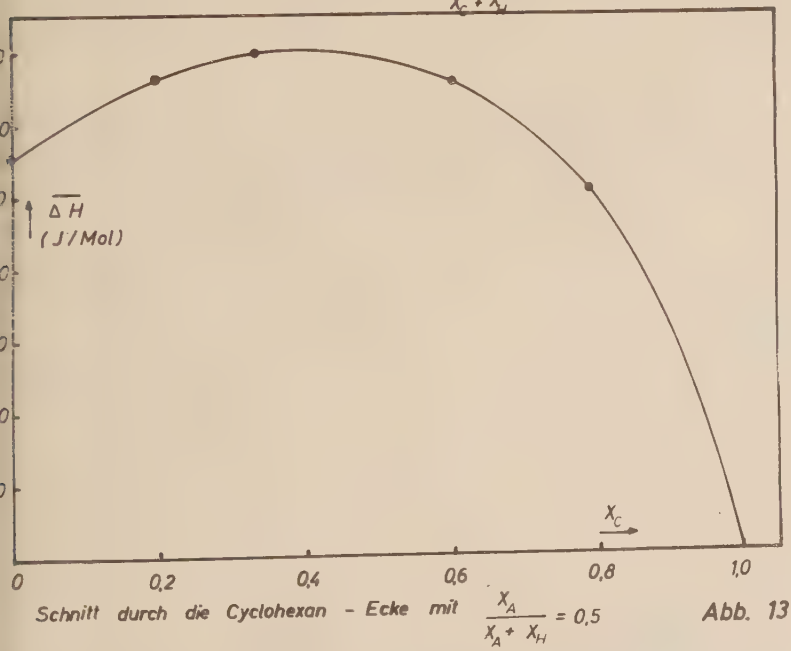
$X_A/(x_A+x_H) = 0,5$ in Tab.10

$x_A/(X_A+x_C) = 0,5$ in Tab.11

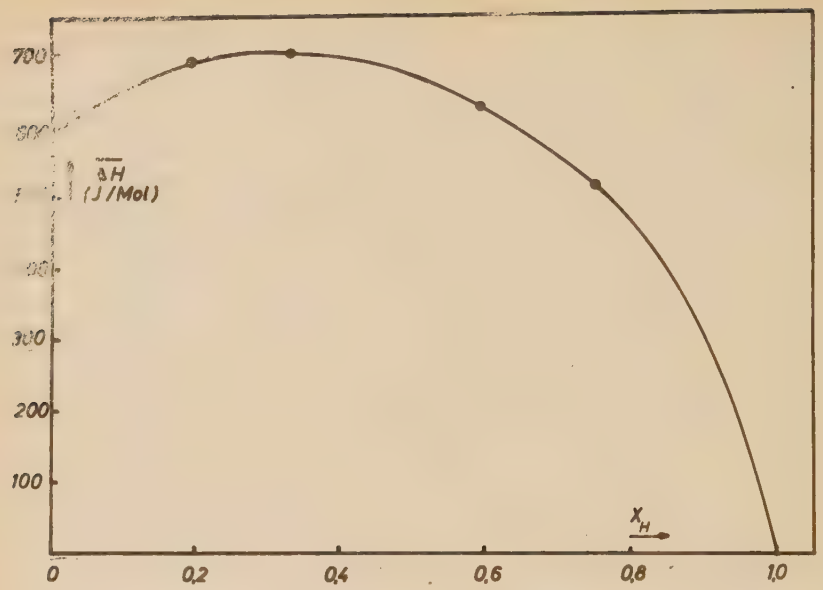
$x_C/(x_C+x_H) = 0,5$ in Tab.12



Schnitt durch die Äthanol - Ecke mit $\frac{x_C}{x_C + x_H} = 0{,}5$ Abb. 12

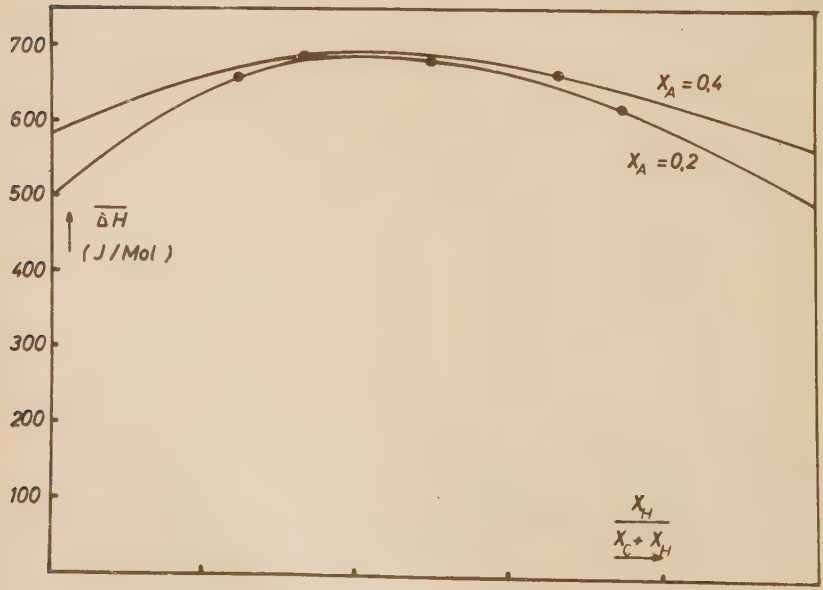


Schnitt durch die Cyclohexan - Ecke mit $\frac{x_A}{x_A + x_H} = 0{,}5$ Abb. 13



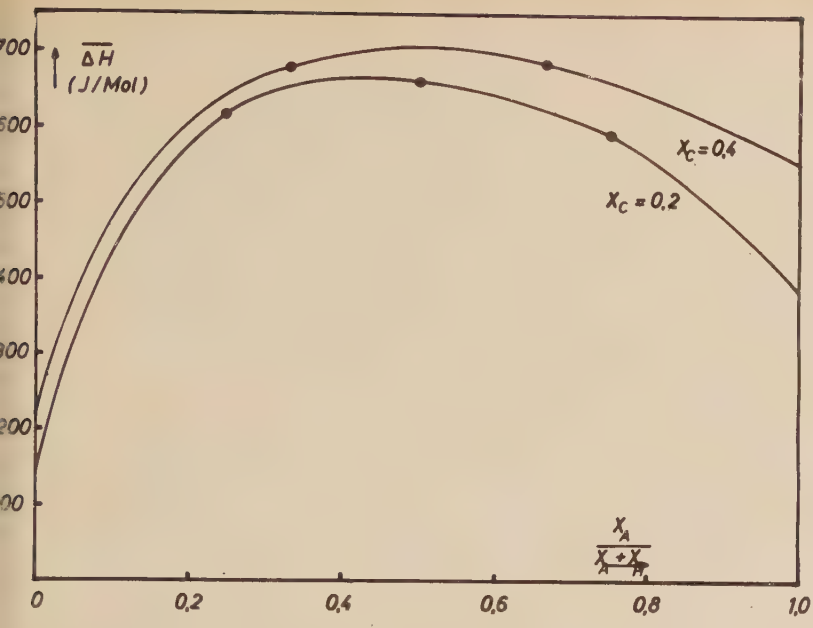
Schnitt durch die n-Heptan - Ecke mit $\frac{X_A}{X_A + X_C} = 0,5$

Abb. 14



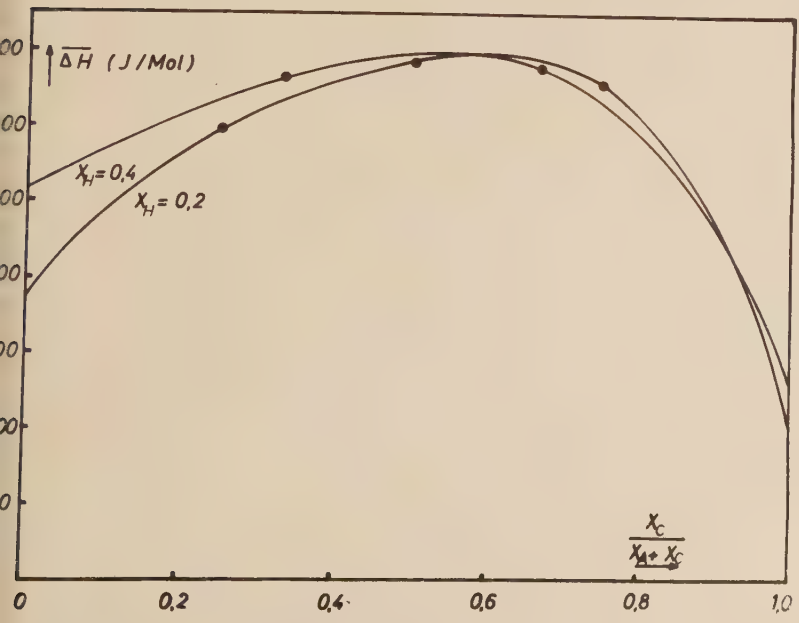
Parallelschnitte zur Cyclohexan - n-Heptan - Ebene

Abb. 15



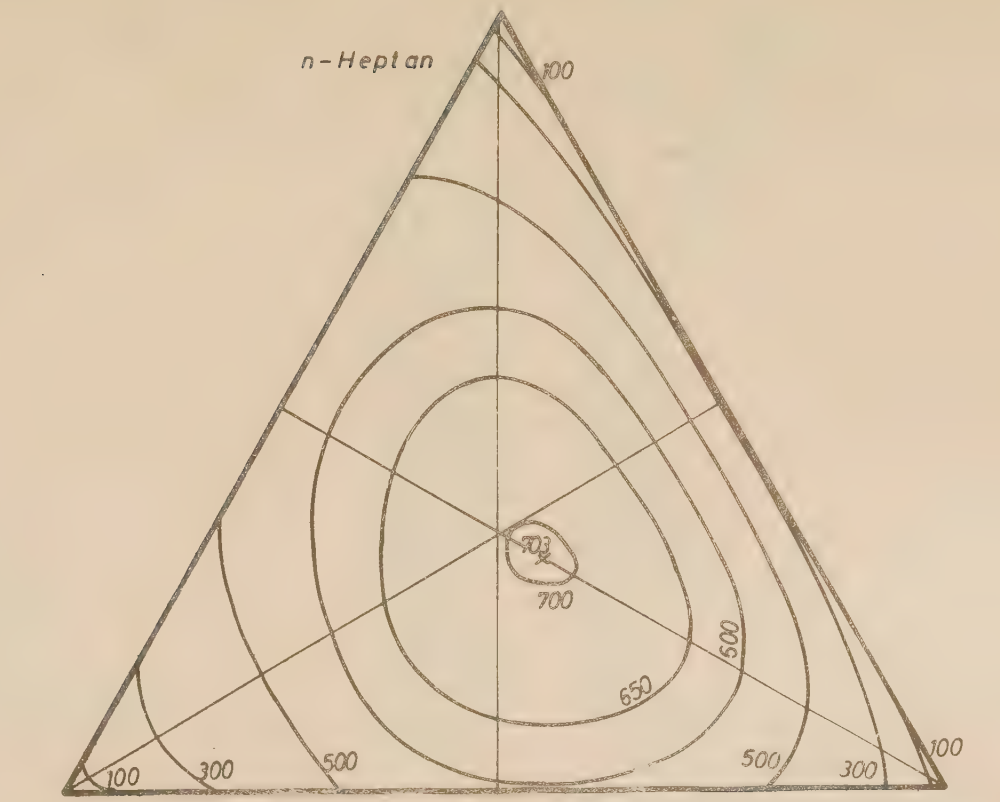
Parallelschnitte zur Äthanol - n-Heptan - Ebene

Abb. 16



Parallelschnitte zur Äthanol - Cyclohexan - Ebene

Abb. 17



Kurven gleicher Mischungsenthalpie bei 20 °C

Abb. 18

IV. Zusätzliche Molwärmen

Zur Messung von zusätzlichen Molwärmen C_p^E von Flüssigkeitsmischungen wurde ein von U. Onken [4] konstruiertes und von I. Klesper [2] verbessertes adiabatisches Kalorimeter verwendet. Meßmethode, Ausführung und Auswertung der Messungen sollen hier nur kurz beschrieben werden. Für eine ausführliche Darstellung sei auf die oben zitierten Arbeiten verwiesen.

1. Aufbau der Apparatur

Das Kalorimeter ist ein zylindrisches Kupfergefäß mit einem Volumen von etwa 95 cm^3 und einer Wärmekapazität von etwa 83 J/Mol. Im Innern befindet sich ein Kupferrohr, auf das isoliert eine Heizung aus Manganindraht gewickelt ist (29,3 Ω). Zentral ist in eine Hülse ein Platinwiderstandsthermometer (100 Ω) eingeführt worden, das in Dreileiterschaltung in einem Zweig einer Wheatstone-Brücke liegt. Die Meßbrücke kommt von der Fa. O. Wolff, Berlin. Das Kalorimetergefäß ist ferner radial mit Kupferblechen ausgelegt. Somit ist ein schneller Temperaturausgleich im Innern des Gefäßes gewährleistet.

Das mit Flüssigkeit gefüllte Gefäß wird an dünnen Pertinaxstäben in einem zylindrischen Aluminiumblock aufgehängt. Der Aluminiumblock wird in Glaswolle eingebettet.

Mantel und Boden des Aluminiumblocks einerseits, Deckel andererseits sind je mit einer Heizwicklung ausgestattet. Die Temperaturdifferenz zwischen Kalorimetergefäß und adiabatischem Mantel (Aluminiumblock)

wird mit einer dreigliedrigen Thermosäule (Kupferkonstantan, Drahtstärke: 0,1 mm) über einen Photozellenregler gesteuert. Die Heizung des adiabatischen Mantels wird gegebenenfalls zusätzlich noch mit der Hand nachgestellt. Am Aluminiumdeckel und am Kalorimeterkopf befinden sich die Schweißstellen eines weiteren Thermoelementes, das an ein Multiflexgalvanometer angeschlossen ist. Die Heizung des Deckels wird ausschließlich mit der Hand geregelt. Die Temperaturdifferenz zwischen Kalorimetergefäß und Aluminiumblock läßt sich auf weniger als $5 \cdot 10^{-3}$ °C abgleichen.

2. Ausführung der Messungen

Die Flüssigkeit wird mit einer Injektionsspritze in das zuvor getrocknete Kalorimetergefäß eingefüllt und mit einer Analysenwaage (Genauigkeit: 0,1 mg) eingewogen. Die Mischungen werden vorher in einem Glasgefäß mit enger Öffnung hergestellt.

Es wird unter dem Sättigungsdruck der Flüssigkeit gemessen. Dazu wird nach dem Füllen des Kalorimeters die Luft aus dem verbleibenden Dampfraum über ein Ventil abgesaugt. Die Konzentration der Flüssigkeit bleibt dabei praktisch unverändert.

Die einzufüllende Flüssigkeitsmenge wird so gewählt, daß die während des Aufheizvorganges durch Verdampfung oder Kondensation auftretenden Wärmeeffekte, die als

Korrekturen an die Messung angebracht werden, möglichst klein sind. Das erreicht man, indem man die Bedingung $\frac{dn_g(\sigma)}{dT} = 0$ (n_g = Molzahl in der Gasphase) an einer Stelle im Temperaturbereich der Messung (50 °C) erfüllt.

Die spezifischen Wärmen der Flüssigkeiten werden nach dem kontinuierlichen Verfahren gemessen. Hierzu wird das Kalorimetergefäß und der adiabatische Mantel bei konstanter elektrischer Leistung aufgeheizt. Die Aufheizgeschwindigkeit wird so klein gewählt, (etwa 0,3 °C/min), daß die im Inneren des Gefäßes vorhandenen Temperaturgradienten das Meßergebnis nicht beeinflussen. Alle Messungen sowie auch die Eichungen von I. Klesper [2] sind bei nahezu gleich großer Aufheizgeschwindigkeit ausgeführt worden.

Die gesamte Wärmekapazität wird aus zugeführter Energie und erfolgter Temperaturänderung direkt ermittelt. Im Einzelnen wird eine Temperaturdifferenz (Widerstandswerte der Meßbrücke) vorgegeben und die verstrichene Zeit Δt zwischen zwei Nulldurchgängen des Galvanometers mit einer elektronischen Uhr gemessen. Als Galvanometer im Temperaturkreis wurde ein Ruhstrat-Instrument (KSG 8) benutzt. Die Stromstärke I_H wird durch Kompensation gemessen und während des Aufheizens ständig kontrolliert. Desgleichen wird der Heizwiderstand R_H des Kalorimeters während der Messung mit einer Wheatstone-Brücke mehrfach bestimmt.

3. Auswertung und Fehlerbetrachtung

Aus den Meßdaten wird zunächst die nicht korrigierte Molwärme der Flüssigkeitsmischung C_{gem} nach der Beziehung :

$$\frac{J_H^2 \cdot R_H \cdot \Delta t}{\Delta T} = C = n\,C_{gem} + C_{Gef}$$

ermittelt. C_{Gef} wurde von I. Klesper durch Eichung mit Benzol bestimmt. Zur Berechnung der Molwärme der Flüssigkeit unter Sättigungsdruck $\overline{C_\sigma}$ muß berücksichtigt werden, daß sich während des Aufheizens des Kalorimeters der Dampf miterwärmt und sich ferner gegebenenfalls die Molzahl im Dampf n_g ändert. Die Korrekturen werden nach der bei U. Onken [42] auch für Mischungen hergeleiteten Formel

$$\overline{C_{\sigma M}} = \overline{C_{gem}} - Y \sum_\nu \left[x_{\nu g} \left(\frac{dL_\nu}{dT} - \frac{L_\nu}{T} \right) \right] - \sum_\nu L_\nu \frac{d(x_{\nu g} Y)}{dT}$$

$$\text{mit } Y = \frac{n_g}{n} = \frac{\frac{1}{n} V_k - \overline{V_{fl}}}{\overline{V_g} - \overline{V_{fl}}}$$

berechnet. Die Molwärme bei konstantem Druck $\overline{C_p}$ erhält man aus $\overline{C_\sigma}$ nach der Gleichung

$$\overline{C_p} = \overline{C_\sigma} + \frac{\overline{V_{fl}}}{\overline{V_{fl}} - \overline{V_g}} L \cdot \alpha$$

Die Molwärmen $\overline{C_p}$ in Abhängigkeit von der Temperatur sind für jede Füllung mehrfach gemessen worden. Die Mittelwerte sind dann jeweils nach der Methode der kleinsten Quadrate mit einem Ansatz bis zum quadratischen Gliede ausgeglichen worden.

ΔC_p^E - Messungen

Lage der Meßpunkte

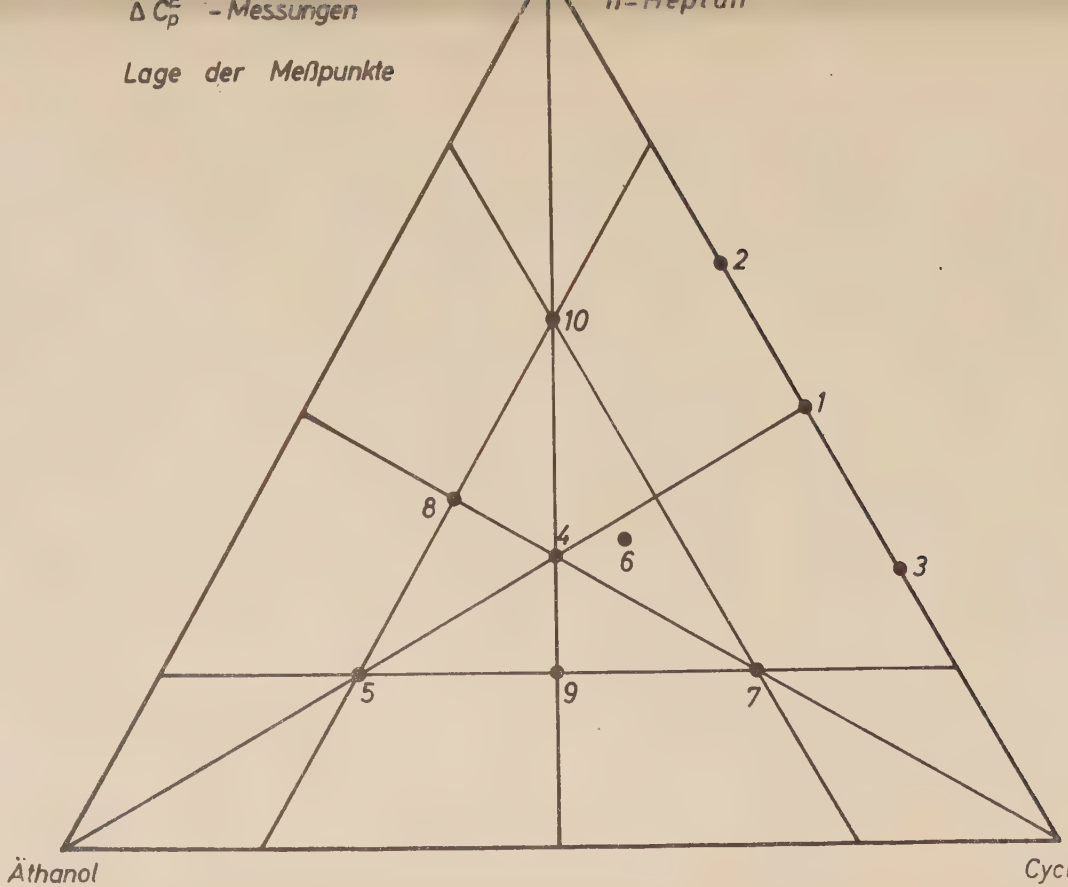


Abb. 19

$\overline{C_p}$ läßt sich darstellen in der Form:

$$C_p = a_0 + a_1 (\vartheta - 20) + a_2 (\vartheta - 20)^2$$

Die zusätzlichen Molwärmen $\overline{C}_p^E$ der Mischung werden dann mit Hilfe der Definitionsgleichung

$$\overline{C_p}^E = \overline{C_{pM}} - \sum_\nu x_\nu \overline{C_{p\nu}}$$

aus der gemessenen Molwärme der Mischung $\overline{C}_{pM}$, den Molenbrüchen und den Molenwärmen der reinen Substanzen[2] berechnet.

Die Genauigkeit der Messungen wird im Wesentlichen von zwei Fehlerquellen beeinträchtigt: einem Fehler in der Energiemessung und einem Fehler in der Temperaturmessung. Andere Fehlerquellen wie Einwaage- und Konzentrationsfehler und Abweichungen von vollständiger Adiabasie während der Messung sind von untergeordneter Bedeutung. Eine eingehende Diskussion und Abschätzung der Fehler findet man in der Arbeit von I. Klesper [2]. Als relativer Gesamtfehler der Molwärme $\overline{C}_p$ kann angenommen werden:

$$\frac{\Delta \overline{C_p}}{\overline{C_p}} = \pm 10^{-3}$$

4. Meßergebnisse

Abb. 19 gibt im Konzentrationsdreieck die Lage der Punkte an, bei denen zusätzliche Molwärmen gemessen wurden. Die Numerierung der Punkte entspricht der Numerierung in den Tabellen 13 und 14 und in den Abb. 20 und 22. Zusätzliche Molwärmen der binären

Äthanolsysteme wurden schon von I. Klesper [2] gemessen, so daß man nunmehr einen vollständigen Überblick über das ternäre System gewinnt.

a) Cyclohexan-n-Heptan

Die zusätzlichen Molwärmen dieses Systems wurden von 20 bis 65 °C bei drei Konzentrationen gemessen. In Tab. 13 sind die Ergebnisse zusammengestellt. Abb. 20 und 21 geben graphische Darstellungen wieder. Die zusätzliche Molwärme ist erwartungsgemäß negativ. Dieses Vorzeichen ist auch von von J.L. Crützen, R. Haase und I. Sieg [43] gefunden worden. Leider enthält die Arbeit keine Meßtabelle, sondern nur ein Diagramm, so daß ein genauerer Vergleich nicht möglich ist.

In Abb. 21 sind zu den Meßpunkten die Fehlergrenzen eingetragen, da wegen des sehr kleinen Betrages von $\overline{C}_p^E$ die Streuung groß erscheint.

Die Temperaturabhängigkeit von $\overline{C}_p^E$ bei $x_C = 0{,}50053$ ändert bei etwa 60 °C das Vorzeichen. Es erscheint fragwürdig, ob dies ein realer Effekt ist, da im Rahmen der Meßgenauigkeit die Kurve auch durchaus ohne Richtungsänderung gezeichnet werden könnte.

b) Äthanol-Cyclohexan-n-Heptan

Tab. 14 enthält die Meßergebnisse von 20 bis 65 °C. Die Abb. 23 bis 28 geben Schnitte durch das ternäre Gebiet bei 20, 40 und 60 °C wieder. $\overline{C}_p^E$ hat bei allen Konzentrationen einen ziemlich großen positiven Wert und steigt mit der Temperatur stark an (Abb.22).

Dieses Verhalten der zusätzlichen Molwärmen war qualitativ zu erwarten; denn auch die binären Äthanolsysteme verhalten sich ähnlich (vgl. I. Klesper[2]), und es ist nicht anzunehmen, daß eine Mischung von Cyclohexan und n-Heptan mit Äthanol qualitativ andere Effekte ergibt.

Tabelle 13

Molwärmen im System Cyclohexan-n-Heptan

ϑ °C	1. x_C=0,50053			2. x_C=0,33534			3. x_C=0,68611		
	C_p (J/Mol·°C)	$\overline{C}_p$	$\overline{C}_p^E/R$	$\overline{C}_p$ (J/Mol °C)	$\overline{C}_p$	C_p^E/R	$\overline{C}_p$ (J/Mol °C)	$\overline{C}_p^E$	$\overline{C}_p^E/R$
20	185,71	-2,71	-0,326	198,15	-1,57	-0,189	173,88	-1,86	-0,224
25	188,00	-2,50	-0,276	200,1[illegible]	-1,46	-0,176	175,78	-1,83	-0,220
30	190,29	-1,93	-0,232	202,23	-1,25	-0,150	177,76	-1,75	-0,210
35	192,52	-1,64	-0,197	204,[illegible]4	-1,14	-0,137	179,79	-1,65	-0,198
40	194,71	-1,42	-0,171	206,46	-1,00	-0,120	181,88	-1,52	-0,183
45	196,86	-1,27	-0,153	208,60	-0,87	-0,105	184,02	-1,38	-0,166
50	198,98	-1,[illegible]0	-0,144	210,76	-0,75	-0,090	186,24	-1,21	-0,145
55	201,06	-1,18	-0,142	212,95	-0,63	-0,076	188,51	-1,00	-0,120
60	203,10	-1,25	-0,150	215,17	-0,52	-0,063	190,82	-0,79	-0,095
65	205,11	-1,37	-0,165	217,41	-0,42	-0,050	193,20	-0,54	-0,065

Tabelle 14

Molwärmen im System Äthanol-Cyclohexan-n-Heptan

ϑ °C	4. x_A=0,33027 x_C=0,32044			5. x_A=0,59776 x_C=0,20191			6. x_A=0,25340 x_C=0,39567		
	$\overline{C}_p$	$\overline{C}_p^E$	$\overline{C}_p^E/R$	$\overline{C}_p$	$\overline{C}_p^E$	$\overline{C}_p^E/R$	$\overline{C}_p$	$\overline{C}_p^E$	$\overline{C}_p^E/R$
	(J/Mol °C)			(J/Mol °C)			(J/Mol °C)		
20	171,87	8,35	1,004	148,18	6,69	0,805	175,02	7,98	0,960
25	175,18	9,75	1,173	151,17	7,75	0,932	178,10	9,16	1,102
30	178,65	11,26	1,354	154,34	8,92	1,073	181,35	10,44	1,256
35	182,29	12,88	1,519	157,69	10,20	1,227	184,81	11,92	1,433
40	186,08	14,61	1,757	161,21	11,58	1,393	188,43	13,50	1,624
45	190,03	16,43	1,976	164,89	13,04	1,568	192,21	15,19	1,827
50	194,15	18,37	2,209	168,76	14,62	1,758	196,18	17,01	2,046
55	198,41	20,41	2,455	172,79	16,30	1,961	200,32	18,96	2,280
60	202,85	22,56	2,713	176,99	18,07	2,173	204,64	21,04	2,531
65	207,43	24,81	2,984	181,38	19,96	2,401	209,14	23,25	2,796

Fortsetzung von Tab. 14

Molwärmen im System Äthanol-Cyclohexan-n-Heptan

	7. x_A=0,20026 x_C=0,60059			8. x_A=0,40592 xC=0,19620			9. x_A=0,39973 x_C=0,40127			10. x_A=0,20463 x_C=0,19974		
ϑ °C	$\overline{C}_p$	$\overline{C}_p^E$	$\overline{C}_p^E/R$	$\overline{C}_p$	$\overline{C}_p^E$	$\overline{C}_p^E/R$	$\overline{C}_p$	$\overline{C}_p^E$	$\overline{C}_p^E/R$	$\overline{C}_p$	$\overline{C}_p^E$	$\overline{C}_p^E/R$
	(J/Mol °C)			(J/Mol °C)			(J/Mol °C)			(J/Mol °C)		
20	165,87	6,85	0,824	172,35	8,66	1,042	158,19	8,02	0,965	193,89	7,96	0,957
25	168,83	7,92	0,953	175,63	10,21	1,228	161,35	9,27	1,115	196,91	9,07	1,091
30	171,97	9,14	1,099	179,25	11,28	1,426	164,76	10,71	1,288	200,02	10,23	1,230
35	175,32	1o,51	1,264	183,05	13,62	1,638	168,39	12,32	1,482	203.23	11,44	1,376
40	178,86	12,03	1,447	186,99	15,47	1,681	172,25	14,10	1,696	206,53	12,70	1,528
45	182,59	13,69	1,647	191,08	17,41	2,094	176,35	16,06	1,932	209,92	14,01	1,685
50	186,52	15,50	1,864	195,34	19,46	2,341	180,70	18,20	2,189	213,41	15,37	1,849
55	190,65	17,47	2,101	199,74	21,60	2,598	185,27	20,52	2,468	216,99	16,78	2,018
60	194,97	19,58	2,355	204,31	23,84	2,867	190,09	23,01	2,768	220,67	18,24	2,194
65	199,49	21,84	2,627	209,03	26,17	3,148	195,13	25,67	3,087	224,44	19,75	2,375

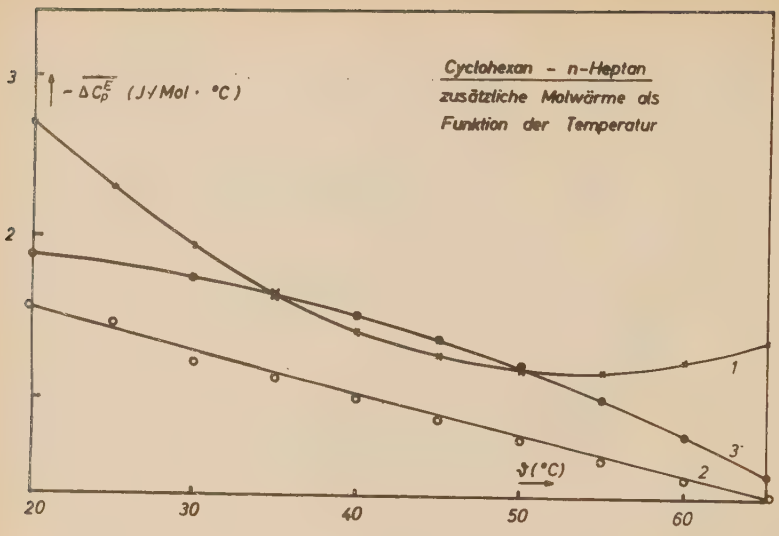
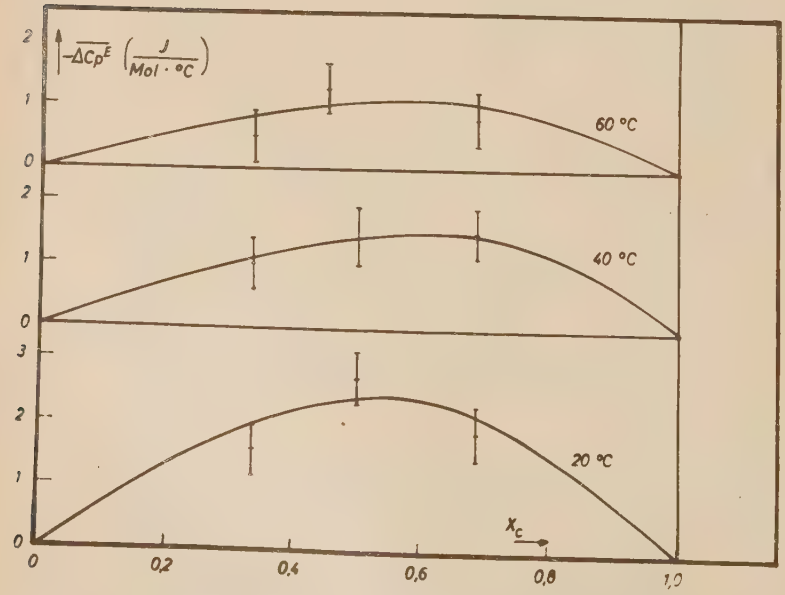
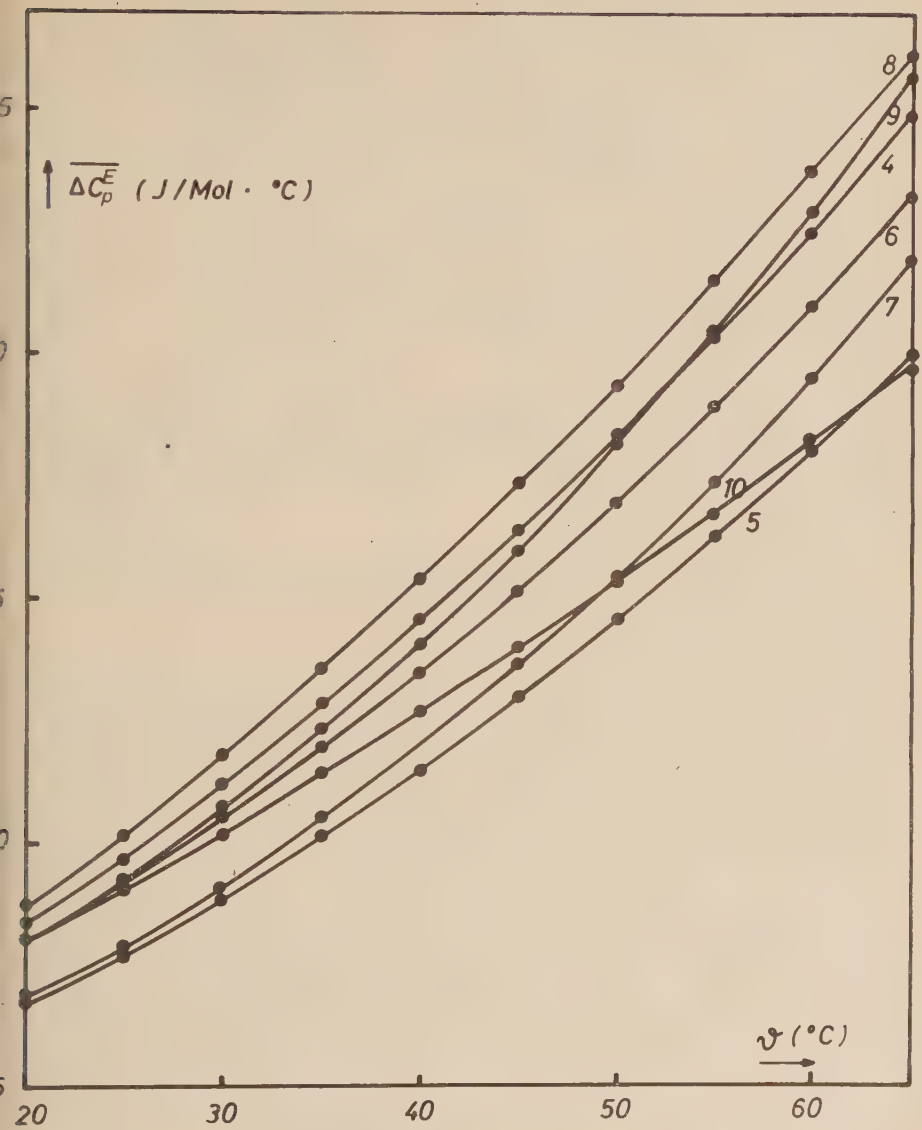


Abb. 20



Cyclohexan - n - Heptan. Zusätzliche Molwärme als Funktion des Molenbruches

Abb. 21



Äthanol – Cyclohexan – n-Heptan

Zusätzliche Molwärme als Funktion der Temperatur

Abb. 22

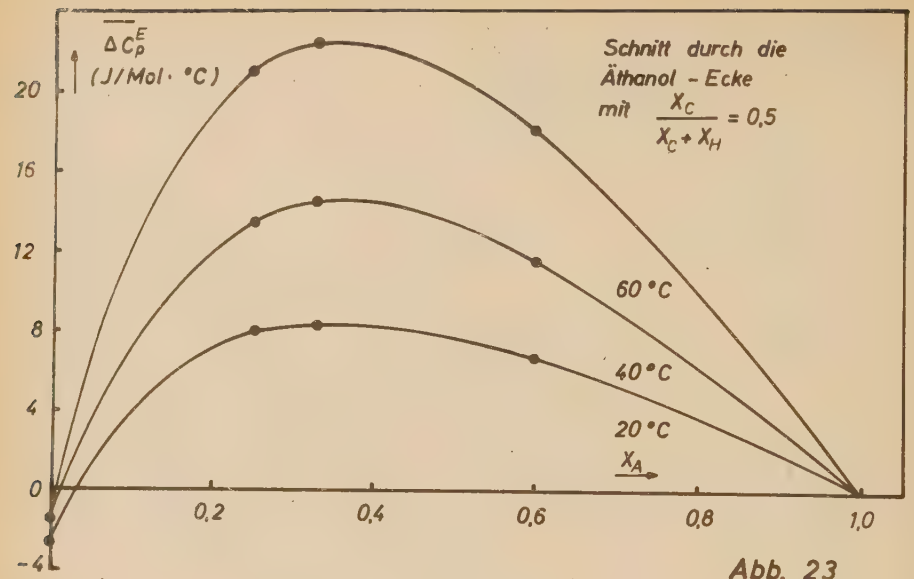

$\overline{\Delta C_p^E}$
(J/Mol · °C)
Schnitt durch die
Äthanol - Ecke
mit $\frac{X_C}{X_C + X_H} = 0{,}5$
60 °C
40 °C
20 °C
X_A
20
16
12
8
4
0
-4
0,2
0,4
0,6
0,8
1,0

Abb. 23

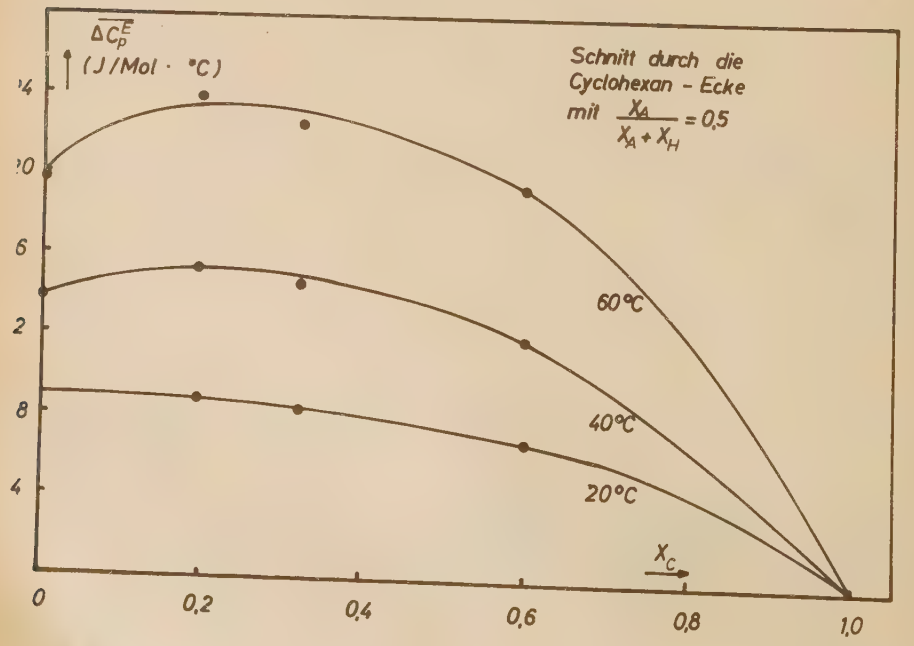

$\overline{\Delta C_p^E}$
(J/Mol · °C)
Schnitt durch die
Cyclohexan - Ecke
mit $\frac{X_A}{X_A + X_H} = 0{,}5$
60°C
40°C
20°C
X_C
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1,0

Abb. 24

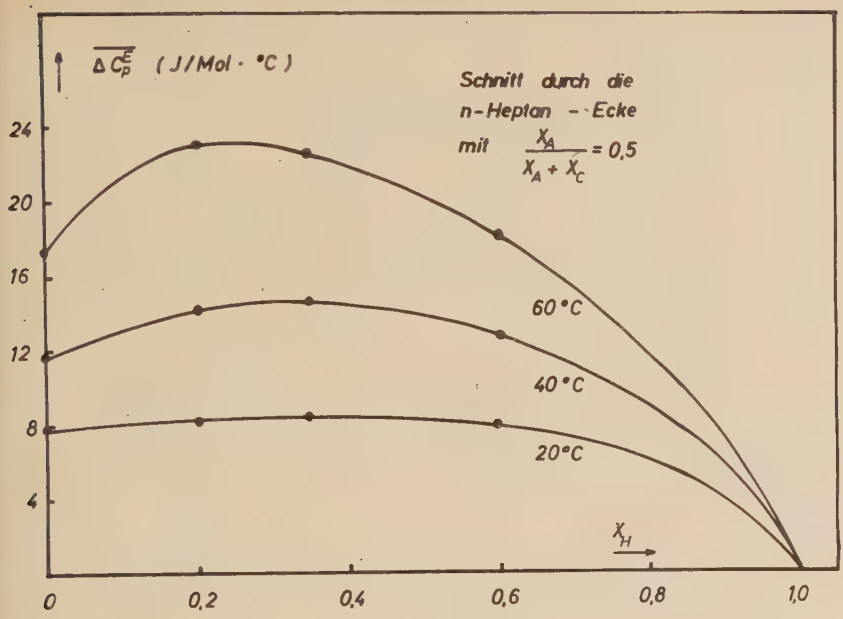
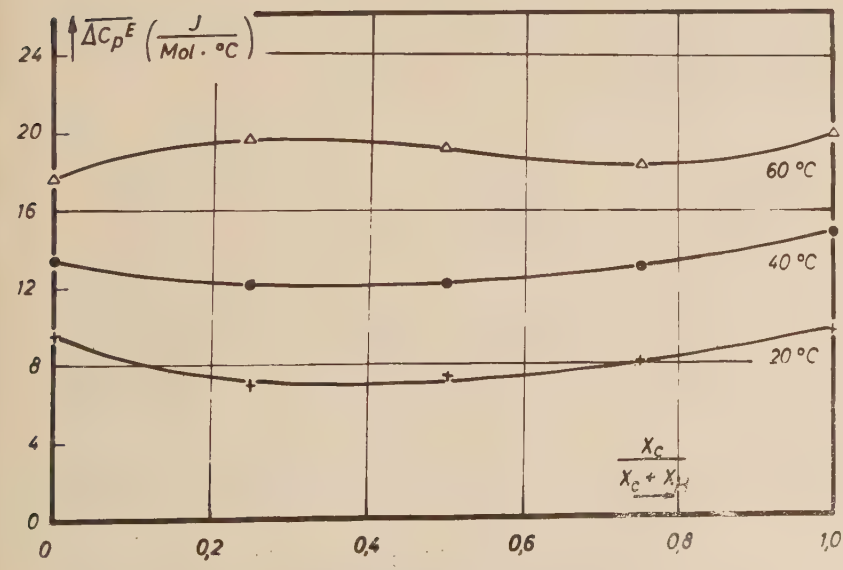
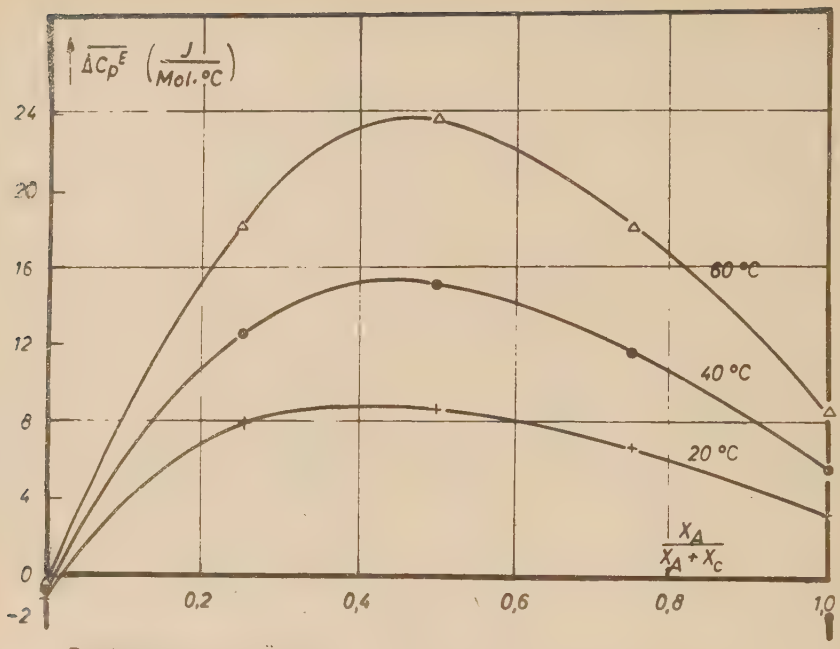


Abb. 25



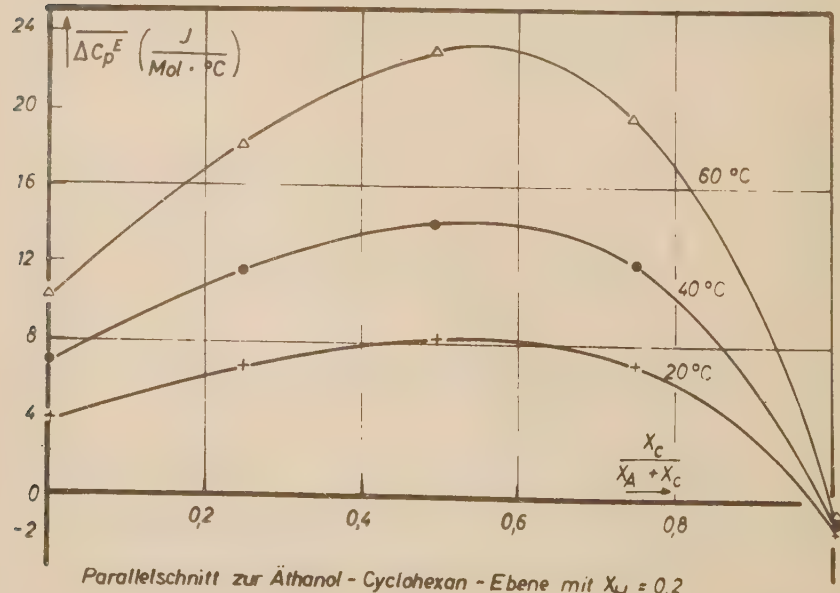
Parallelschnitt zur Cyclohexan - n - Heptan - Ebene mit $X_A = 0,2$

Abb. 26



Parallelschnitt zur Äthanol - n - Heptan - Ebene mit $X_C = 0{,}2$

Abb. 27



Parallelschnitt zur Äthanol - Cyclohexan - Ebene mit $X_H = 0{,}2$

Abb. 28

V. Dichtemessungen

Die Molvolumina der Flüssigkeiten $\overline{V}_{fl}$, deren Mischungsvolumina $\overline{\Delta V}$ und die kubischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α benötigt man :

(1) zur Berechnung der Einfülltemperatur bei der kalorischen Messung von Mischungsenthalpien,

(2) zur Berechnung von $\overline{\Delta H}$ bei p = 1 Atm,

(3) zur Berechnung der Molwärmen bei konstantem Druck C_p.

$\overline{V}_{fl}$, $\overline{\Delta V}$ und α werden aus Dichtemessungen berechnet. Für das System Benzol-Cyclohexan liegen Dichtewerte von mehreren Autoren [44) - 47)] bei 6 und 30 °C vor, ebenso für das System Benzol-Tetrachlorkohlenstoff bei 25 °C [48) - 50)]. Dichten der Systeme Äthanol-Cyclohexan und Äthanol-n-Heptan sind von I. Klesper[2)] bei mehreren Temperaturen zwischen 20 und 60 °C gemessen worden; für das letzte System liegen auch Werte von C.P. Smyth und W.N. Stoops [22)] vor. Für das System Äthanol-Cyclohexan gibt auch H. Harms [51)] Dichtewerte bei 6 und 30 °C an.

Für die verbleibenden Systeme Cyclohexan-n-Heptan und Äthanol-Cyclohexan-n-Heptan wurden Dichten bei jeweils einer Konzentration bei 20, 35 und 50 °C gemessen. Da man die Größen $\overline{V}_{fl}$, $\overline{\Delta V}$ und α nur ungefähr zu kennen braucht, kann man für andere Konzentrationen die Dichten hinreichend genau interpolieren.

Die beiden Messungen wurden mit bestmöglicher Genauigkeit ausgeführt, da $\overline{\Delta V}$ selbst thermodynamisch interessant ist. Außerdem wurden zur Reinheitskontrolle für alle reinen Substanzen Dichten bei 20 °C (Tetrachlorkohlenstoff bei 25 °C) gemessen.

1. Meßmethode

Es wird ein Pyknometer aus Glas von 20 cm^3 Inhalt und einer Kapillare von etwa 3 mm^2 Öffnungsquerschnitt verwendet. Auf der Kapillare befinden sich Strichmarken. Das Pyknometer ist mit einer Schliffkappe verschließbar.

Zur Ermittlung des Pyknometervolumens, seiner Temperaturabhängigkeit und des Kapillarquerschnittes ist Leitfähigkeitswasser benutzt worden. Die Eichungen stützen sich auf Dichtewerte von M. Thiesen und Mitarbeitern [52] und P. Chappius [53].

Das Einfüllen der Substanzen in das zuvor gut getrocknete Pyknometer erfolgt mit Injektionsspritzen. Zur Einwaage steht eine Analysenwaage der Fa. Sartorius zur Verfügung. Das gefüllte Pyknometer wird in einem Wasserbad auf $\pm$ 0,01 °C thermostatiert. Die Badtemperatur wird mit einem geeichten Platin-Widerstandsthermometer gemessen. Zur Volumenmessung wird mit einem Kathetometer der Abstand des Flüssigkeitsmeniskus in der Kapillare vom Eichstrich abgelesen.

In die Dichtemessung gehen als Fehlerquellen ein: die Einwaage, die Volumenmessung, die Konzentrationsbestimmung der Mischung, die Temperatur des Wasserbades und die Eichung des Pyknometers. Hauptfehlerquelle bildet die Ungenauigkeit in der Badtemperatur. Für eine ausführliche Fehlerbetrachtung sei auf die Arbeiten von U. Onken [42] und I. Klesper [2] verwiesen.

Insgesamt ergibt sich ein mittlerer absoluter Fehler in der Dichte ρ zu : $\Delta\rho = \pm 2{,}5 \cdot 10^{-5}$ g/cm^3. Für das molare Mischungsvolumen $\Delta\overline{V}$, in das auch die Konzentration der Mischung und die Dichten der reinen Substanzen eingehen, läßt sich ein Fehler von $\Delta(\Delta\overline{V}) = \pm 5 \cdot 10^{-3}$ cm^3/Mol abschätzen.

2. Meßergebnisse

Die Dichten der reinen Substanzen sind in Tabelle 1 angegeben.

a) Cyclohexan-n-Heptan

Für dieses System wurden beim Molenbruch $x_C = 0{,}50180$ bei drei Temperaturen Dichten gemessen. Es ergaben sich folgende Werte :

ϑ = 20,00 °C:	ρ = 0,72247 g/cm^3
ϑ = 35,00 " :	ρ = 0,70958 "
ϑ = 50,00 " :	ρ = 0,69633 "

Das molare Mischungsvolumen berechnet sich nach der Formel :

$$\overline{\Delta V} = \frac{\overline{M}}{\rho} - \left(x_C \frac{M_C^\circ}{\rho_C^\circ} + x_H \frac{M_H^\circ}{\rho_H^\circ}\right)$$

($\overline{M}$ = mittlere Molmasse).

Für die Berechnung von $\overline{\Delta V}$ bei 35 und 50 °C wurden für reines Cyclohexan Dichtewerte von I. Klesper [2], für reines n-Heptan Dichtewerte von O.R. Quayle, R.A. Day und G.M. Brown [54] zugrunde gelegt. Für 20 °C wurden die eigenen Meßwerte verwendet. Es ergaben sich folgende Werte für das molare Mischungsvolumen:

ϑ = 20 °C : $\overline{\Delta V}$ = 0,27(1) cm^3/Mol
ϑ = 35 " : $\overline{\Delta V}$ = 0,19(2) "
ϑ = 50 " : $\overline{\Delta V}$ = 0,14(0) "

Im Vergleich hierzu geben C.P. Brown, A.R. Mathieson und J.C. Thynne [55] bei 25 °C den Wert $\overline{\Delta V}$ = 0,27 cm^3/Mol an.

b) Äthanol-Cyclohexan-n-Heptan

Für dieses System wurden bei der Konzentration x_A= 0,35872, x_C= 0,32086 bei drei Temperaturen Dichtemessungen ausgeführt. Die Ergebnisse sind :

ϑ = 20,00 °C: ρ = 0,73259 g/cm^3
ϑ = 35,00 " : ρ = 0,71918 "
ϑ = 50,00 " : ρ = 0,70031 "

Der Berechnung des Volumeneffektes wurden noch für das reine Äthanol bei 35 und 50 °C Dichtewerte von I. Klesper, für 20 °C der eigene Meßwert zugrunde gelegt.
Für die molaren Mischungsvolumina wurden folgende Ergebnisse gefunden :

$\vartheta = 20$ °C : $\overline{\Delta V} = 0{,}67(0)$ cm^3/Mol
$\vartheta = 35$ " : $\overline{\Delta V} = 0{,}70(4)$ "
$\vartheta = 50$ " : $\overline{\Delta V} = 0{,}79(8)$ "

VI. Thermodynamische Funktionen im System Äthanol-Cyclohexan-n-Heptan

1. Berechnung der Zusatzfunktionen $\overline{\Delta H}$, $\overline{\Delta G}^E$ und $\overline{\Delta S}^E$

Die Tatsache, daß für das ternäre System und die drei zugehörigen binären Systeme Werte der zusätzlichen Gibbs-Energie $\overline{\Delta G}^E$ bei 30, 40 und 60 °C vorliegen, andererseits Mischungsenthalpien $\overline{\Delta H}$ bei 20 °C gemessen worden sind, veranlaßte uns, noch zusätzliche Molwärmen dieser Systeme zu messen. Es ist nunmehr möglich, alle drei thermodynamischen Zusatzfunktionen $\overline{\Delta H}$, $\overline{\Delta G}^E$ und $\overline{\Delta S}^E$ für den Temperaturbereich von 20 bis 65 °C zu berechnen.

Aus den analytischen Darstellungen der $C^E(\vartheta)$ -Kurven der Mischungen und reinen Substanzen läßt sich zunächst $\overline{C}_p^E$ in der Form

$$\overline{C_p}^E(\vartheta) = a_0 + a_1(\vartheta - 20) + a_2(\vartheta - 20)^2$$

gewinnen. Die Koeffizienten a_0, a_1 und a_2 sind in den Tab. 15 und 16 zusammengestellt.

Die Berechnung von $\overline{\Delta H}$ bei 30, 40 und 60 °C erfolgt dann aus den gemessenen $\overline{\Delta H}$-Werten bei 20 °C und den algebraischen Darstellungen von $\overline{C}_p^E(\vartheta)$ durch Integration nach der Beziehung :

$$\overline{\Delta H}(\vartheta) = \overline{\Delta H}(20) + \int_{20}^{\vartheta} \overline{C_p}^E(\vartheta)\, d\vartheta$$

Da die Gleichgewichtsmessungen von R. Rothe [1] nicht bei den gleichen Konzentrationen ausgeführt worden sind wie

die $\Delta\bar{H}$- und $\bar{C}_p^E$- Messungen, werden die Werte der Gibbs-Energie im ternären Gebiet für die jeweiligen Molenbrüche aus der Approximationsformel

$$\Delta\bar{G}^E_{ACH} = x\,x\,f_{A\,C\,AC\,A}(x) + x\,x\,f_{C\,H\,CH} + x\,x\,f_{A\,H\,AH\,A}(x)$$

berechnet.

Tabelle 15

Koeffizienten von $\bar{C}_p^E$: Cyclohexan-n-Heptan

x_C	a_0 (J/Mol $\cdot{}^oC$)	a_1 (J/Mol $\cdot{}^oC^2$)	a_2 (J/Mol $\cdot{}^oC^3$)
0,50053	-2,711	9,028 $\cdot 10^{-2}$	-13,529 $\cdot 10^{-4}$
0,33534	-1,575	2,743 "	- 0,385 "
0,68611	-1,863	5,180 "	+ 5,319 "

Tabelle 16

Koeffizienten von $\bar{C}_p^E$: Äthanol-Cyclohexan-n-Heptan

x_A	x_C	a_0 (J/Mol $\cdot{}^oC$)	a_1 (J/Mol $\cdot{}^oC^2$)	a_2 (J/Mol $\cdot{}^oC^3$)
0,33027	0,32044	8,351	0,27827	2,1573 $\cdot 10^{-3}$
0,59776	0,20191	6,687	0,20218	2,0520 "
0,25340	0,39567	7,984	0,22199	2,6014 "
0,20026	0,60059	6,854	0,19802	3,0062 "
0,40592	0,19620	8,663	0,29940	2,0058 "
0,39973	0,40127	8,024	0,23225	3,5602 "
0,20463	0,19974	7,964	0,21470	1,0637 "

Dabei sind: $f_{CH} = 4 \cdot G^E_{max}$, $f_{AC}(x_A)$ und $f_{AH}(x_A)$ Polynome der binären Systeme, die nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt wurden.

Die aus der Approximationsformel ermittelten ΔG^E-Werte werden nicht direkt zur Berechnung der zusätzlichen molaren Entropie verwendet. Damit Hilfe der Differentialgleichung

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\overline{\Delta G^E}}{T}\right) = -\frac{\overline{\Delta H}}{T^2}$$

die Steigung von $\frac{\overline{\Delta G^E}}{T}$ allein aus kalorimetrischen Daten bestimmt werden kann, ist es vielmehr zweckmäßig, diese Gleichung zunächst zwischen 30 und 40 °C und zwischen 40 und 60 °C zu integrieren. Die auf diese Weise erhaltenen Differenzen $\left(\frac{\overline{\Delta G^E}}{T}\right)_{40} - \left(\frac{\overline{\Delta G^E}}{T}\right)_{30}$ und $\left(\frac{\overline{\Delta G^E}}{T}\right)_{60} - \left(\frac{\overline{\Delta G^E}}{T}\right)_{40}$ können als genauer angesehen werden als die entsprechenden aus Gleichgewichtsmessungen berechenbaren Differenzen. Unter Benutzung obiger Differenzen von $\frac{\overline{\Delta G}^E}{T}$ werden die $\frac{\overline{\Delta G}^E}{T}$-Werte bei 30, 40 und 60 °C so festgelegt, daß die Abweichungen von den aus Gleichgewichtsmessungen ermittelten $\frac{\overline{\Delta G}^E}{T}$-Werten möglichst klein sind (genauer: daß die Summe der Quadrate der Abweichungen ein Minimum wird). Die Abweichungen in ΔG^E liegen in der Größenordnung von wenigen J/Mol und damit innerhalb der Fehlergrenze der aus Gleichgewichtsmessungen berechneten Gibbs-Energien. Aus den so festgelegten $\overline{\Delta G}^E$-Werten wird dann mit Hilfe der Beziehung

$$\left(\frac{\overline{\Delta G^E}}{T}\right)_\vartheta - \left(\frac{\overline{\Delta G^E}}{T}\right)_{25} = -\int_{25}^{\vartheta} \frac{\overline{\Delta H}}{T^2}\, dT$$

$\Delta\bar{G}^E$ bei 20 °C berechnet.

Die zusätzlichen molaren Entropien $T\,\Delta\bar{S}^E$ erhält man aus der Gleichung :

$$\Delta\bar{G}^E = \Delta\bar{H} - T\,\Delta\bar{S}^E$$

2. Ergebnisse

Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Tabelle 17 zusammengestellt. Die Thermodynamischen Funktionen der binären Äthanolsysteme sind von I. Klesper [2] für die gleichen Temperaturen berechnet worden. Graphische Darstellungen von $\Delta\bar{H}$, $\Delta\bar{G}^E$, und $T \cdot \Delta\bar{S}^E$ gibt bei 20 und 60 °C für das System Cyclohexan-n-Heptan Abb. 29 wieder. Schnitte durch das ternäre Gebiet bei den gleichen Temperaturen findet man in den Abb. 30 bis 35.

Der Verlauf der Funktionen auf dem Schnitt durch die Äthanol-Ecke ist erwartungsgemäß dem der binären Äthanolsysteme ähnlich. $\Delta\bar{H}$ und $\Delta\bar{G}^E$ steigen im äthanolarmen Bereich steil an. $\Delta\bar{S}^E$ ist vorwiegend negativ und wechselt bei tiefen Temperaturen erst bei sehr geringer Äthanolkonzentration das Vorzeichen. Bei 60 °C geht $\Delta\bar{S}^E$ in einen s-förmigen Verlauf über. Diese Erscheinungen lassen sich aus der Aufspaltung der Assoziate des reinen Äthanols durch das Lösungsmittel (Cyclohexan-n-Heptan-Mischung) verstehen.

Tabelle 17

Thermodynamische Funktionen: Äthanol-Cyclohexan-n-Heptan

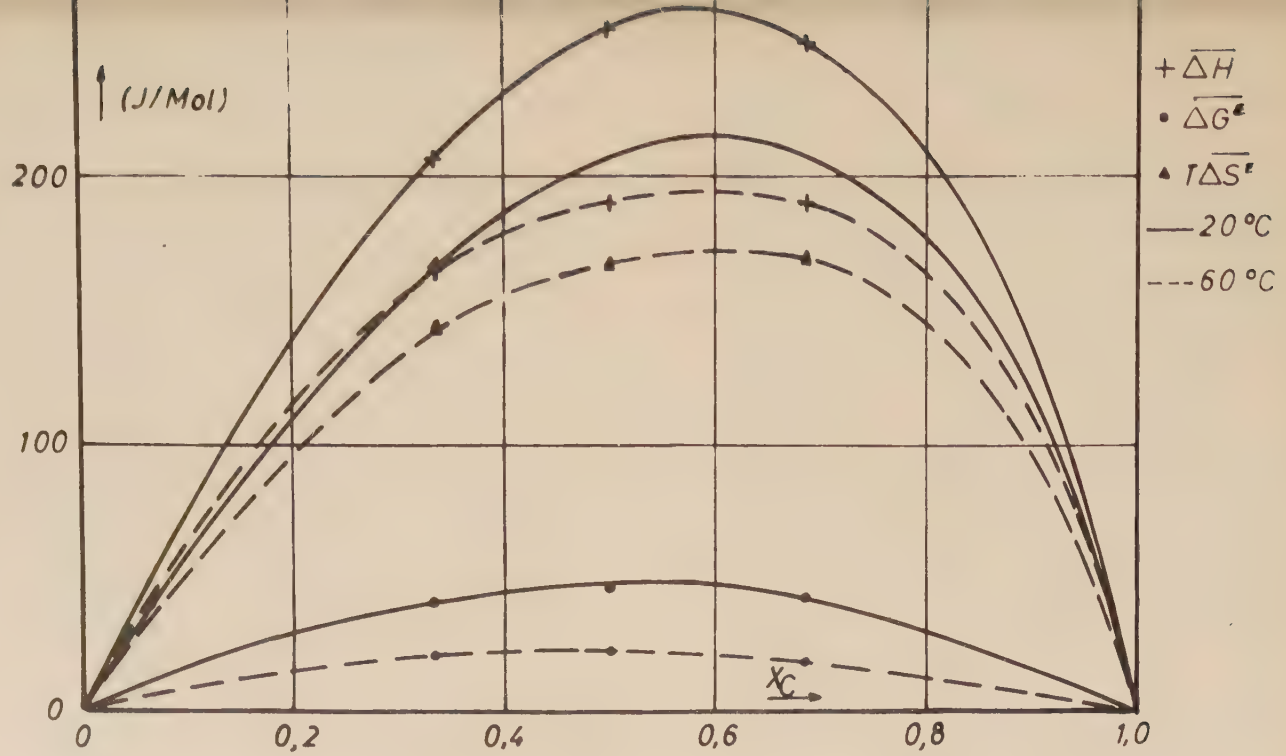
Nr.	x_A	x_C	20 °C $\Delta\bar{H}$ (J/Mol)	20 °C $\Delta\bar{H}/R$ (°K)	30°C $\Delta\bar{H}$ (J/Mol)	30°C $\Delta\bar{H}/R$ (°K)	40°C $\Delta\bar{H}$ (J/Mol)	40°C $\Delta\bar{H}/R$ (°K)	60°C $\Delta\bar{H}$ (J/Mol)	60°C $\Delta\bar{H}/R$ (°K)
1.	--	0,50053	254,27	30,583	231,2	27,81	214,5	25,80	189,2	22,76
2.	--	0,33534	207,39	24,944	193,0	23,21	181,3	21,81	165,5	19,91
3.	--	0,68611	249,57	30,017	231,4	27,83	214,8	25,84	190,5	22,91
4.	0,33027	0,32044	697,57	83,901	795,7	95,70	926,0	111,38	1300,3	156,40
5.	0,59776	0,20191	594,65	71,522	672,3	80,86	774,3	93,13	1067,7	128,42
6.	0,25340	0,39567	697,78	83,926	789,6	94,97	908,8	109,31	1250,2	150,37
7.	0,20026	0,60059	658,15	79,160	737,6	88,72	842,9	101,38	1154,9	138,91
8.	0,40592	0,19620	661,89	79,610	764,2	91,92	900,4	108,30	1290,7	155,24
9.	0,39973	0,40127	688,56	82,817	781,6	94,01	905,0	108,85	1271,3	152,91
10.	0,20463	0,19974	622,58	74.882	713,3	85,79	827,6	99,54	1135,6	136,59

Fortsetzung von Tab. 17

Nr.	20 °C		30 °C		40 °C		60 °C	
	$\Delta\bar{G}^E$ (J/Mol)	$\Delta\bar{G}^E/R$ (°K)	$\Delta\bar{G}^E$ (J/Mol)	$\Delta\bar{G}^E/R$ (°K)	$\Delta\bar{G}^E$ (J/Mol)	$\Delta\bar{G}^E/R$ (°K)	$\Delta\bar{G}^E$ (J/Mol)	$\Delta\bar{G}^E/R$ (°K)
1.	46,9	5,64	40,2	4,84	34,2	4,11	23,6	2,84
2.	41,0	4,93	35,6	4,28	30,6	3,68	21,1	2,54
3.	42,8	5,15	36,0	4,33	29,9	3,60	18,8	2,26
4.	1320,6	158,84	1340,5	161,23	1356,4	163,14	1373,1	165,15
5.	1326,3	159,52	1350,0	162,37	1370,8	164,87	1400,3	168,42
6.	1196,0	143,85	1211,7	145,74	1223,4	147,15	1233,9	148,41
7.	1049,2	126,19	1071,4	128,86	1080,7	129,98	1086,9	130,73
8.	1390,5	167,24	1413,6	170,02	1432,9	172,34	1455,8	175,10
9.	1369,1	164,67	1391,7	167,39	1409,8	169,57	1431,3	172,15
10.	1077,0	129,54	1090,5	131,16	1101,2	132,45	1109,7	133,47

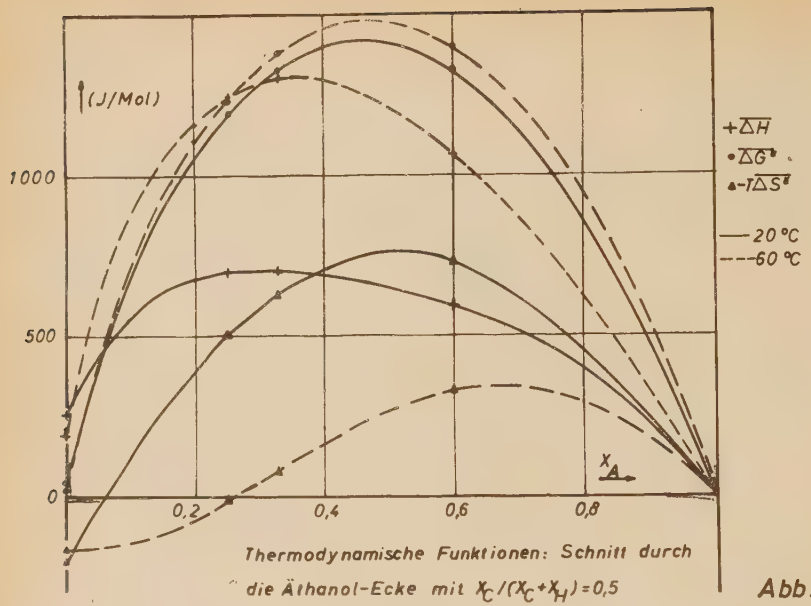
Fortsetzung von Tab.17

Nr.	20 °C		30 °C		40 °C		60 °C	
	$T\,\bar{\Delta}S^E$ (J/Mol)	$T\cdot\bar{\Delta}S^E/R$ (°K)	$T\cdot\bar{\Delta}S^E$ (J/Mol)	$T\cdot\bar{\Delta}S^E/R$ (°K)	$T\cdot\bar{\Delta}S^E$ (J/Mol)	$T\cdot\bar{\Delta}S^E/R$ (°K)	$T\cdot\bar{\Delta}S^E$ (J/Mol)	$T\cdot\bar{\Delta}S^E/R$ (°K)
1.	207,4	24,95	191,0	22,97	180,3	21,69	165,6	19,92
2.	166,4	20,01	157,4	18,93	150,7	18,13	144,4	17,37
3.	206,8	24,87	195,4	23,50	184,9	22,24	171,7	20,65
4.	-623,0	-74,93	-544,8	-65,73	-430,4	-51,77	-72,8	-8,76
5.	-731,6	-87,99	-677,7	-81,51	-596,5	-71,74	-332,6	-40,00
6.	-498,2	-59,92	-422,1	-50,77	-314,6	-37,84	+16,3	+1,96
7.	-391,0	-47,03	-333,8	-40,15	-237,8	-28,60	+68,0	+8,18
8.	-728,7	-87,65	-649,4	-78,11	-532,5	-64,05	-165,1	-19.86
9.	-680,5	-81,85	-610,1	-73,38	-504,8	-60,72	-160,0	-19,24
10.	-454,4	-54,65	-377,2	-45,37	-273,6	-32,91	+25,9	+3,12



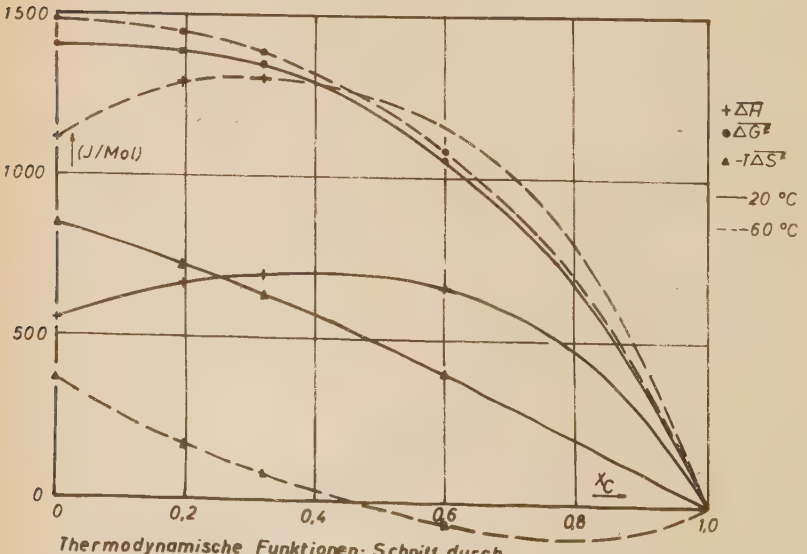
Thermodynamische Funktionen: Cyclohexan - n-Heptan

Abb. 29



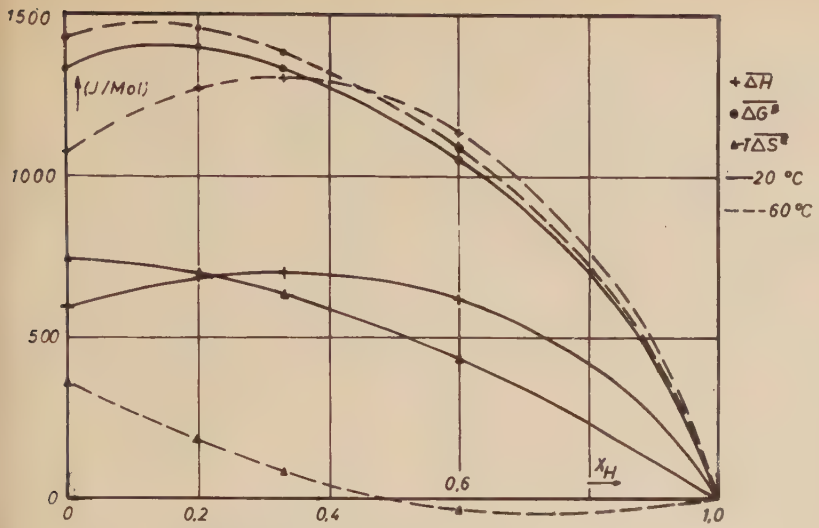
Thermodynamische Funktionen: Schnitt durch die Äthanol-Ecke mit $X_C/(X_C+X_H)=0,5$

Abb.30



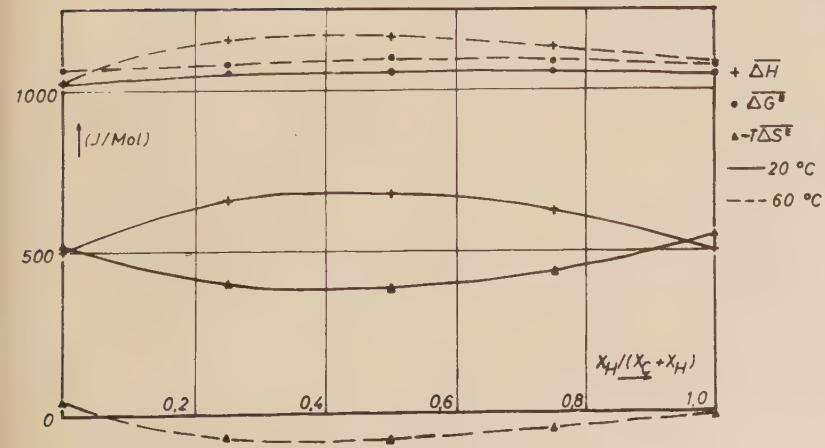
Thermodynamische Funktionen: Schnitt durch die Cyclohexan-Ecke mit $X_A/(X_A+X_H)=0,5$

Abb.31



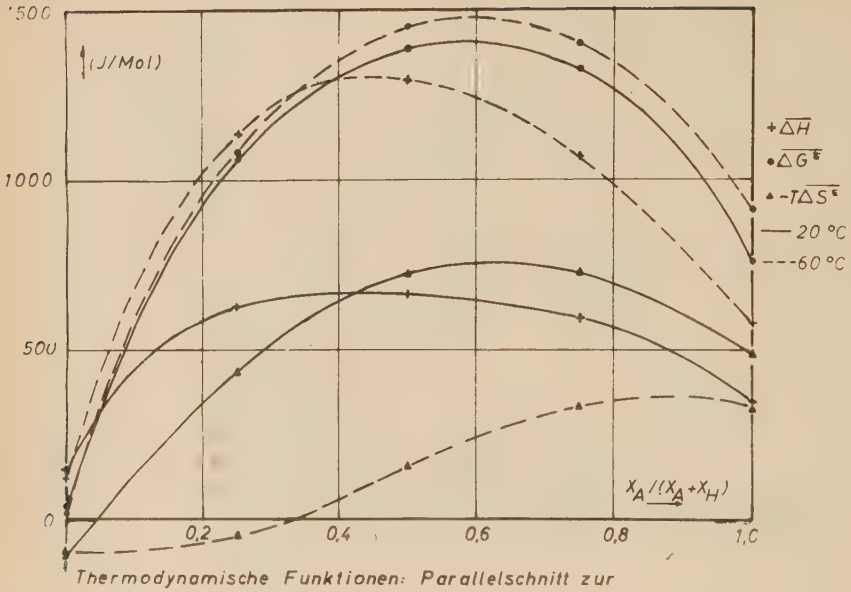
Thermodynamische Funktionen: Schnitt durch die n-Heptan-Ecke mit $X_A/(X_A+X_C)=0,5$

Abb.32



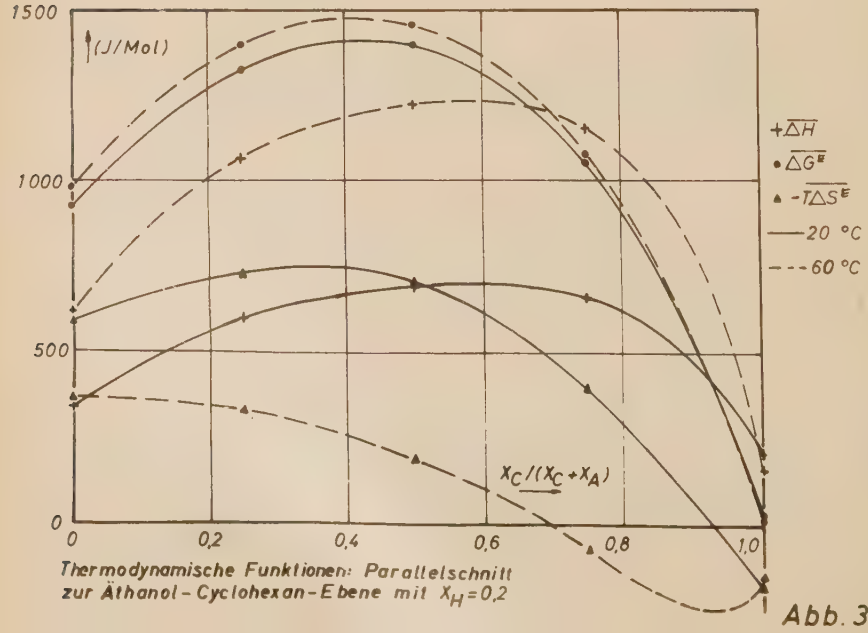
Thermodynamische Funktionen: Parallelschnitt zur Cyclohexan-n-Heptan-Ebene mit $X_A = 0,2$

Abb.33



Thermodynamische Funktionen: Parallelschnitt zur Äthanol-n-Heptan-Ebene mit $X_C = 0,2$

Abb. 34



Thermodynamische Funktionen: Parallelschnitt zur Äthanol-Cyclohexan-Ebene mit $X_H = 0,2$

Abb. 35

3. Vergleich der Ergebnisse mit Ansätzen von O. Redlich und A.T. Kister [3] und von G. Scatchard u.a. [4]

Zur Berechnung thermodynamischer Zusatzfunktionen in ternären Systemen aus den entsprechenden binären Daten gibt es verschiedene Ansätze. Sie sind ursprünglich auf die zusätzliche Gibbs-Energie $\overline{\Delta G}^E$ angewendet worden, lassen sich aber auch auf andere Zusatzfunktionen übertragen.

Der Ansatz von M. Benedict, C.A. Johnson, E. Salomon und L.C. Rubin [56] (auch Ansatz von K. Wohl [57]) für $\overline{\Delta G}^E$

$$\overline{\Delta G}^E_{123} = A_{12} x_1 x_2 + A_{13} x_1 x_3 + A_{23} x_2 x_3 \qquad (1)$$

bildet nur dann eine brauchbare Näherung, wenn die drei binären Systeme gut dem Erterschen Ansatz genügen. Er ist für $\overline{\Delta H}$ nicht zu verwenden, da diese Funktion schon bei Systemen mit kugelsymmetrischem Feld der Moleküle asymmetrisch verläuft. O. Redlich und A.T. Kister [3] geben einen Ansatz in der Form :

$$\overline{\Delta G}^E_{123} = x_1 x_2 \sum_\nu A_{12}^\nu (x_1 - x_2)^\nu + x_1 x_3 \sum A_{13}^\nu (x_1 - x_3)^\nu + x_2 x_3 \sum_\nu A_{23}^\nu (x_2 - x_3)^\nu \qquad (2)$$

Er geht auf einen Ansatz von G. Scatchard, S.E. Wood und J.M. Mochel [49] zurück, der anstelle der Molenbrüche Volumenbrüche enthält.

Der Ansatz (2) ist für ternäre Systeme mit unpolaren Komponenten gut erfüllt. C.P. Brown, A.R. Mathieson und J.C. Thynne [31] vergleichen ihre $\overline{\Delta H}$-Messungen am System

Benzol-Cyclohexan-n-Heptan mit dem für $\overline{\Delta H}$ zu (2) analogen Ansatz und finden eine gute Übereinstimmung J.R. Goates, R.J. Sullivan und J.B. Ott [39] prüfen Messungen von Mischungsenthalpien am System Tetrachlorkohlenstoff-Cyclohexan-Benzol. Die Abweichung beträgt maximal 19 J/Mol (= 4 Prozent). Dieselben Autoren vergleichen ferner $\overline{\Delta H}$-Werte des Systems Tetrachlorkohlenstoff-Chloroform-Methylendichlorid (gemessen von G.H. Cheesman und A.B.M. Whitaker [58]) mit dem Ansatz (2). Die Abweichungen liegen ungefähr bei 4 J/Mol (= 1 Prozent).

Für ternäre Systeme mit einer polaren Komponente geben G. Scatchard u.a. [4] folgende Beziehung an :

$$\overline{\Delta G^E_{123}} = x_1 x_2 \sum_\nu A_{12}^\nu (2x_1-1)^\nu + x_1 x_3 \sum_\nu A_{13}^\nu (2x_1-1)^\nu + x_2 x_3 \sum_\nu A_{23}^\nu (x_2-x_3)^\nu \quad (3)^{+)}$$

(1 = polare Komponente). Sie enthält implizit die Annahme : $a_{123} = a_{122} + a_{133}$ (a_{ikl} = Wechselwirkungsparameter für Molekültripel). Diese Annahme bedeutet anschaulich : Die Wechselwirkung eines Molekültripels mit drei verschiedenen Molekülen ist das arithmetische Mittel der Wechselwirkung zweier Molekültripel, die je ein polares Molekül und zwei gleiche unpolare Moleküle enthalten. Diese Annahme ist vernünftig, wenn auch nicht willkürfrei; darauf weist Scatchard selbst hin.

+) Im ternären Bereich ist : $2x_1 - 1 \neq x_1 - x_2$

Der Ansatz (3) ist für $\overline{\Delta G}^E$-Werte mehrerer ternärer Systeme mit einer polaren Komponente gut erfüllt. (G. Scatchard und L.B. Ticknor[48]: Methanol-Tetrachlorkohlenstoff-Benzol, R. Rothe[1]: Äthanol-Cyclohexan-n-Heptan, G. Schneider[59)60)]: Anilin-Toluol-Methylcyclohexan, C. Podder[61)62)]: Anilin-Benzol-Cyclohexan.)

G. Scatchard u.a.[4)] finden für ihre $\overline{\Delta H}$-Messungen am System Methanol-Tetrachlorkohlenstoff-Benzol Übereinstimmung mit den Berechnungen nach Ansatz (3), während die Berechnungen nach Ansatz (2) bis zu 30 Prozent unter den Meßwerten liegen.

Die $\overline{\Delta H}$-Messungen am System Äthanol-Cyclohexan-n-Heptan werden mit den Berechnungen nach den Ansätzen von Redlich und Kister und von Scatchard verglichen. Die stark symmetrischen $\overline{\Delta H}$-Kurven in den binären Systemen Äthanol-Cyclohexan und Äthanol-n-Heptan lassen sich, wie bekannt, für diese Systeme innerhalb der Meßgenauigkeit nicht durch Ausdrücke der Form $\overline{\Delta H} = x_1 x_2 \sum_\nu A_{12}^\nu (x_1 - x_2)^\nu$ beschreiben. Die Ansätze (2) und (3) (angewandt auf $\overline{\Delta H}$ im System Äthanol-Cyclohexan-n-Heptan) kann man jedoch verallgemeinern ((2) → (4), (3) → (5)):

$$\overline{\Delta H}_{A,C,H} = x_A x_C F_{AC}(x_A - x_C) + x_A x_H F_{AH}(x_A - x_H) + x_C x_H F_{CH}(x_C - x_H) \quad (4)$$

$$\overline{\Delta H}_{A,C,H} = x_A x_C F_{AC}(2x_A - 1) + x_A x_H F_{AH}(2x_A - 1) + x_C x_H F_{CH}(x_C - x_H) \quad (5)$$

Aus den binären Daten werden graphische Darstellungen der Funktionen F_{AC}, F_{AH} und F_{CH} gewonnen. Daraus werden die Funktionswerte für die zu untersuchenden ternären Punkte entnommen. Die Differenzen $(\bar{\Delta H}_{gem} - \bar{\Delta H}_{ber})/R$ (berechnet nach Gl. (4) und (5)) bei 20 und 30 °C sind für mehrere Konzentrationen in Tabelle 18 zusammengestellt ($\Delta(4)$ und $\Delta(5)$).

Der verallgemeinerte Ansatz von G. Scatchard u.a. (5) gibt die $\bar{\Delta H}$-Werte im ternären Gebiet wesentlich besser wieder als der verallgemeinerte Ansatz (4) von Redlich und Kister. Die positive Abweichung $\Delta(5)$ liegt jedoch eindeutig außerhalb der Fehlergrenze der Messungen (die größere Streuung bei 30 °C kommt durch die Integration über $\bar{C}_p^E$ zustande). Die Abweichungen $\Delta(4)$ sind bei geringer Äthanolkonzentration größer als bei hoher. Eine ähnliche Abhängigkeit von der polaren Komponente finden auch G . Scatchard u.a. im System Methanol-Tetrachlorkohlenstoff-Benzol.

Die Ansätze (4) und (5) werden auch für zusätzliche Molwärmen C_p^E bei 20 °C geprüft. Die Differenzen $\frac{1}{R}(\bar{C}^E_{pgem} - \bar{C}^E_{pber})$ sind ebenfalls tabelliert ($\Delta'(4)$ und $\Delta'(5)$ in Tab. 18). Auch hier erfüllt der verallgemeinerte Scatchardsche Ansatz die Meßergebnisse wesentlich besser als der Ansatz (4). Die Abweichungen $\Delta'(5)$ liegen an der Fehlergrenze, sind aber immer negativ.

Tabelle 18

Prüfung der Ergebnisse an verschiedenen Ansätzen

x_A	x_C	20 °C		30 °C		20 °C	
		$\Delta(4)$ (°K)	$\Delta(5)$ (°K)	$\Delta(4)$ (°K)	$\Delta(5)$ (°K)	$\Delta'(4)$	$\Delta'(5)$
0,33027	0,32044	9,61	2,14	12,57	0,92	0,22	-0,024
0,59776	0,20191	1,05	1,85	1,93	1,90	0,18	-0,002
0,25340	0,39567	14,37	2,46	16,06	0,67	0,16	-0,060
0,20026	0,60059	12,71	2,02	15,34	0,49	0,19	(-0,168)
0,40592	0,19620	5,09	1,41	7,85	1,39	0,17	-0,024
0,39973	0,40127	6,61	2,08	8,10	1,19	0,16	-0,060
0,20463	0,19974	12,09	1,51	19,05	0,18	0,23	-0,042

Zusammenfassung

Es wird ein neues Kalorimeter zur Messung von Mischungsenthalpien bei Zimmertemperatur mit einer Genauigkeit von 0, 1 bis 0, 3 Prozent beschrieben.

Das Kalorimeter wird an den Systemen Benzol-Cyclohexan bei 20 °C und Benzol-Tetrachlorkohlenstoff bei 25 °C geprüft.

Es werden Mischungsenthalpien am ternären System Äthanol-Cyclohexan-n-Heptan und an den drei zugehörigen binären Systemen bei 20 °C gemessen.

Ferner werden zusätzliche Molwärmen am System Cyclohexan-n-Heptan und am System Äthanol-Cyclohexan-n-Heptan von 20 bis 65 °C gemessen. Das dazu benutzte adiabatische Kalorimeter ist ausführlich bei U. Onken [42] und I. Klesper [2] beschrieben.

Die thermodynamischen Zusatzfunktionen $\Delta\bar{H}$, ΔG^E und $T \cdot \Delta\bar{S}^E$ werden für 20, 30, 40 und 60 °C berechnet.

Die Ergebnisse werden mit Ansätzen von O. Redlich und A.T. Kister [3] und von G. Scatchard u.a. [4] zur Abschätzung ternärer Zusatzfunktionen aus binären Daten verglichen.

Literaturverzeichnis

1) R. Rothe, Dissertation, Göttingen 1958

2) I. Klesper, Dissertation, Göttingen 1964

3) O. Redlich und A.T. Kister, Ind. Eng. Chem. 40, 345 (1948)

4) G. Scatchard, L.B. Ticknor, J.R. Goates und E.R. McCartney, J. Am. Chem. Soc. 74, 3721 (1952

5) R. Mecke, R. Joeckle, G. Klingenberg, W. Ludwig und W. Mecke, Z. Elektrochem. 66, 239 (1962)

6) W.M. Smit, Purity Control by Thermal Analysis, Amsterdam 1957

7) A. Weissberger, E.S. Proskauer und J.A. Riddick, Technique of Organic Chemistry, Vol. VII, N. Y. 1957

8) R. Brunken, Z. Physik. Chem. (Frankfurt) N.F. 39, 160 (1963)

9) R. Brunken, Dissertation, Göttingen 1964

10) F.D. Rossini, B.J. Mair und A.J. Streiff, Hydrocarbons from Petroleum, New York 1953

11) A.F. Forziati, A.R. Glasgow, C.B. Willingham und F.D. Rossini, J. Res. Nat. Bur. Standards 36, 129 (1946)

12) M.A. Smaczynski, Roczniki Chem. 16, 486 (1936)

13) E. Stearn und C.P. Smyth, J. Am. Chem. Soc. 56, 1667 (1934)

14) C.P. Smyth und W.E. Engel, J.Am.Chem.Soc. 51, 2646 (1929)

15) R.M. Davies, Phil.Mag. (VII), 21, 1 (1936) I und 1008 (1936) II

16) G. Scatchard, S.E. Wood und J.M. Mochel, J.Am.Chem.Soc. 68, 1960 (1946)

17) C.J. LeFevre und R.J.W. LeFevre, J.Chem.Soc. (London) 487 (1936)

18) J.C. Hubbard, Z.Physik.Chem.(Frankfurt) 74, 207 (1910)

19) D.B. Brooks, F.L. Howard und H.C. Crafton, J.Res.Nat.Standards 24, 33 (1940)

20) M.M. Hicks-Bruun und J.H. Bruun, J.Res.Nat. Bur. Standards 8, 525 (1932)

21) D.B. Brooks, J.Res.Nat.Bur.Standards 21, 847 (1938)

22) C.P. Smyth und W.N. Stoops, J. Am. Chem. Soc. 51, 3312 (1929)

23) D.L. Pollock, A.R. Colett und L. Lazzel, J. Phys. Chem. 50, 23 (1946)

24) C.N. Riiber, Z. Elektrochem. 29, 334 (1923)

25) Nat. Bur. Standards Circ. No. 19, Standard Density and Volumetric Tables, 6th ed. Washington Government Printing Office 1924

26) L. Solana und E. Moles, Anales soc. espan. fis quim. 30, 886 (1932)

27) VDI-Wärmeatlas, Düsseldorf 1954

28) F. Kohlrausch, Praktische Physik Bd. 2, Stuttgart 1956

29) H. Harms, Dichte flüssiger und fester Stoffe, Braunschweig 1941

30) J.M. Sturtevant, Physical Methods of Organic Chemistry I, 743

31) C.P. Brown, A.R. Mathieson und J.C. Thynne,
J. Chem. Soc. (London) 4141 (1955)

32) R.M.A. Noordtzij, Helv. chim. acta. 39, 637 (1956)

33) R. Thacker und J.S. Rowlinson,
Trans. Faraday Soc. 50, 1036 (1954)

34) W.R. Moore und G.E. Styan,
Trans. Faraday Soc. 52, 1556 (1956)

35) K.L. Wolf, H. Krahm und H. Harms,
Z. Physik. Chem. (Frankfurt) B 36, 237 (1937)

36) Baud, Bull. Soc. Chim. 17, 327 (1915)

37) W. Kuhn und P. Massini, Helv. chim. acta. 33, 737 (1950)

38) R. Anderson und J.M. Prausnitz,
Rev. Scient. Instr. 32, 1224 (1961)

39) J.R. Goates, R.J. Sullivan und J.B. Ott,
J. Phys. Chem. 63, 589 (1959)

40) J.A. Larkin und M.L. McGlashan, J. Chem. Soc. (London)
3425 (1961)

41) J. Thomsen, Thermochemische Untersuchungen
Bd. 3, 37, Leipzig 1882

42) U. Onken, Dissertation, Göttingen 1958

43) J.L. Crützen, R. Haase und L. Sieg, Z.Naturf. 5a,
600 (1950)

44) H. Harms, Theses, Würzburg 1938

45) H. Harms, L. Roszler und K.L. Wolf,
Z. Physik. Chem. (Frankfurt) B 41, 321 (1938)

46) G. Scatchard, S.E. Wood und J.M. Mochel,
J. Phys. Chem. 43, 119 (1939)

47) S.E. Wood und A.E. Austin, J.Am.Chem.Soc. 67, 480 (1945)

48) G. Scatchard und L.B. Ticknor,
J. Am.Chem. Soc. 74, 3724 (1952)

49) G. Scatchard, S.E. Wood und J.M. Mochel,
J. Am. Chem. Soc. 62, 712 (1940)

50) P. Pesce, P. Taozzi und V. Eudokimoff,
Gazz. Chim. Ital. 70, 721 (1940)

51) H. Harms, Z. Physik. Chem. (Frankfurt) B 53, 280 (1943)

52) M. Thiesen, K. Scheel und H. Diesselhorst,
Wiss. Abh. P.T.R. 3, 68 (1900)

53) P. Chappius, Trav. Int. 13 (1904)

54) O.R. Quayle, R.A. Day und G.M. Brown,
J. Am. Chem. Soc. 66, 938 (1944)

55) C.P. Brown, A.R. Mathieson und J.C. Thynne,
J. Chem. Soc. (London) 3708 (1956)

56) M. Benedict, C.A. Johnson, E. Salomon und L.C. Rubin,
Trans. Am. Inst. Chem. Eng. 41, 371 (1945)

57) K. Wohl, Trans. Am. Inst. Chem. Eng. 42, 215 (1946)

58) G.H. Cheesmann und A.B.M. Whitaker,
Proc. Roy. Soc. (London) A 212, 406 (1952)

59) G. Schneider, Z. Physik. Chem. (Frankfurt)
N.F. 27, 171 (1961)

60) G. Schneider, Dissertation, Göttingen 1959

61) C. Podder, Z. Physik.Chem. (Frankfurt) N.F. 39, 79 (1963)

62) C. Podder, Dissertation, Göttingen 1963

Verzeichnis der Formelzeichen

$_A$ = Index des Äthanols

$_C$ = " " Cyclohexans

$_H$ = " " n-Heptans

$_B$ = " " Benzols

$_T$ = " " Tetrachlorkohlenstofs

$_M$ = " der Mischung

$_g$ = " für die Gasphase

$_{fl}$ = " " " Flüssigkeit

$_k$ = " " Kalorimeter

$_\bullet$ = " " reine Komponenten

n, n' = Molzahlen

x, x' = Molenbrüche

T = allg. Symbol der Temperatur und Temperatur in ^oK

T_0 = Thermostatentemperatur

ϑ = Temperatur in ^oC

p = Druck

p_s = Sättigungsdruck

V = Molvolumen in cm^3/Mol

$\Delta\overline{V}$ = Molares Mischungsvolumen in cm^3/Mol

$\Delta\overline{H}$ = molare Mischungsenthalpie in J/Mol

$\Delta\overline{G}^E$ = zusätzliche molare Gibbs-Energie in J/Mol

$\Delta\overline{S}^E$ = " " Entropie in J/Mol · ^oK

$\bar{C}_p^E$ = zusätzliche Molwärme bei konstantem Druck in J/Mol · °C

L = molare Verdampfungswärme in J/Mol

C = gesamte Wärmekapazität des Kalorimeters in J/°C

C_{Gef} = Wärmekapazität des leeren " in "

$\bar{C}_\sigma$ = Molwärme unter Sättigungsdruck in J/Mol °C

$\bar{C}_p$ = " bei konstantem Druck in "

t = Zeit in s

$t_H - t_{H'}$ = Heizzeiten in s

Δt = Zeitdifferenz zwischen zwei Nulldurchgängen

M = Molmasse in g/Mol

a,b,c, = Temperaturgänge

U, U' = Elektrische Energiebeträge in J

U_p = potentielle Energie in J

Q_M = Mischungswärme in J

Q_L = Wärmebeträge durch Leitung und Strahlung in J

V_k = Spannungsabfall am Kompensator in V

I_H = Heizstrom in A

R_N = Normalwiderstand in Ω

R_H = Heizwiderstand in Ω

K_L = Wärmeleitungskonstante in J/s · °C

K_R = Rührwärmekonstante in J/s

n_D^{20} = Brechungsindex bei 20 °C für die D-Linie des Natriums

ρ = Dichte in g/cm^3

α = kubischer thermischer Ausdehnungskoeffizient in $°C^{-1}$

a_i, A_{ik} = Koeffizienten

f, F = Funktionszeichen

Lebenslauf

Ich, Hans Friedrich Karl Große-Wortmann, Sohn des Kaufmanns Wilhelm Große-Wortmann und der Ehefrau Berta, geborene Lindenberg, wurde am 25. 3. 1935 in Stadthagen geboren. Am 5. 5. 1935 wurde ich in Stadthagen getauft und am 19. 3. 1950 dort konfirmiert. Im Herbst 1941 wurde ich eingeschult. Im Frühjahr 1947 wurde ich in die 5. Klasse der Oberschule mit Gymnasium in Stadthagen aufgenommen. Ab 9. Schuljahr entschied ich mich für den mathematisch-naturwissenschaftlichen Zug der Schule und bestand am 22. 2. 1956 die Reifeprüfung. Im Sommersemester 1956 begann ich mein Physikstudium an der Georg-August-Universität in Göttingen. Am 4. 11. 1958 bestand ich dort das Diplomvorexamen in Physik. Anschließend studierte ich ein Semester in Freiburg i. Br. Im Mai 1960 begann ich im Institut für Physikalische Chemie der Universität in Göttingen unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Jost meine Diplomarbeit. Am 22. 2. 1962 bestand ich in Göttingen die Diplom-Hauptprüfung in Physik. Das Thema meiner Doktorarbeit, die ich ebenfalls unter Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Jost ausführte, lautet: "Kalorische Messungen an binären und ternären Flüssigkeitsmischungen."

Xerografie-Druck
Chemoprint OHG
Gießen